RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 20 *agosto* 1911.

Fisica. — *Due nuove esperienze sui raggi magnetici.* Nota del Socio Augusto Righi.

1. La nota esperienza, dovuta a J. J. Thomson, dell'anello luminoso, che si forma in un pallone contenente aria rarefatta, allorchè delle scariche attraversano un filo che lo circonda, formante un rocchetto piatto di poche spire ben isolate, presenta particolarità interessanti, che meriterebbero uno studio speciale, quando la si eseguisce in un campo magnetico. Lasciando a parte le curiose deformazioni, che presenta la luminosità nel globo, allorchè il campo magnetico non è diretto perpendicolarmente al piano dell'anello, ho osservato i fenomeni seguenti quando questa condizione è verificata.

A seconda del grado di rarefazione dell'aria nel globo, dell'intensità delle scariche e di quella del campo, l'anello si allarga sensibilmente nella direzione perpendicolare al suo piano, oppure si sdoppia. Inoltre esso si accosta un poco nel suo complesso al rocchetto che genera il campo, oppure se ne allontana. S'inverte tale spostamento sia invertendo il campo, sia invertendo le cariche del condensatore, da cui partono le scariche. Però ho sempre visto, che lo spostamento dell'anello è meglio distinto nel caso in cui esso si avvicina al rocchetto nell'atto in cui si eccita il campo magnetico, che nel caso opposto. Ho poi verificato, che l'apparente attrazione dell'anello per parte del rocchetto ha luogo, quando la scarica nel filo che circonda il pallone ha tal direzione da essere respinta dal rocchetto, ciò che del resto

era da prevedersi. Aggiungo infine, che aumentando assai l'intensità del campo magnetico, dapprima l'anello impallidisce, e poi finisce collo spegnersi.

Ma il fenomeno, che principalmente intendo descrivere, consiste nel presentarsi, spesso improvviso, di una nuova luminosità, meno intensa dell'anello, e presentante i caratteri di quella che costituisce i raggi magnetici (o magnetocatodici). Essa si osserva meglio quando le spire percorse dalle scariche costituiscono un rocchetto piatto AB (fig. 1), il cui vano interno abbia diametro minore di quello del pallone P. Questo è collocato allora fra le dette spire AB ed il rocchetto R, che crea il campo magnetico. Quanto alle scariche induttrici, è comodo produrle facendo comunicare le estremità delle spire AB colle armature esterne di due condensatori in serie (per esempio, le due bottiglie di Leida di cui è generalmente munita ogni macchina ad

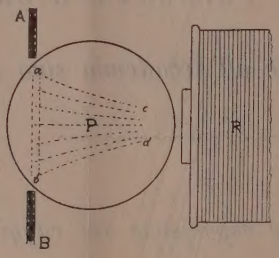


Fig. 1.

influenza) e lasciando scoccare delle scintille di lunghezza conveniente fra le palline comunicanti colle armature interne.

Senza campo, o con campo magnetico debole, si forma entro il pallone il solito anello luminoso *ab*; ma aumentando gradatamente l'intensità della corrente magnetizzante nel grande rocchetto R vedesi apparire una luminosità *abcd* formante una specie di cono tronco cavo, che partendo dall'anello si estende di più in più verso il polo del rocchetto R. La luce su questo cono non è in generale uniformemente distribuita, e neppure si estende ugualmente lungo le varie generatrici, di guisa che all'estremità *cd* la luce è come frangiata e non limitata circolarmente. Però, a rigore, quel tubo luminoso, più che avere esattamente la forma d'un cono, presenta quella di padiglione di tromba, e sembra costituire un tubo di forza del campo magnetico creato dal rocchetto. Conviene notare tuttavia, che con campo molto intenso l'apertura *cd* si restringe, ed allora la forma di padiglione diviene un poco più accusata.

Verosimilmente a formare questo fascio, che non esito a considerare costituito da raggi magnetici, servono gli elettroni resi liberi per ionizzazione

lungo la scarica anullare *ab*. Si ha dunque un caso assai simile a quello di quei raggi magnetici, che altra volta riuscii a ricavare dai raggi canali. Quest'ultima esperienza ho occasione di richiamare fra poco.

2. La seconda delle esperienze, che descrivo nella presente Nota, è stata eseguita col tubo da scarica rappresentato dalla fig. 2. Prima però di fare tale descrizione giudico utile richiamare, a scopo di chiarezza, i risultati che ottenni facendo agire il campo magnetico sui raggi canali (1), riferendomi per comodità alla stessa fig. 2.

Il tubo da scarica da essa rappresentato consta di una parte ampia MN e di una parte ristretta NP, cilindriche e coassiali. La porzione NP ha tale diametro esterno da poter essere introdotta per intero nel foro praticato nel nucleo del rocchetto, destinato a produrre il campo magnetico. Essa con-

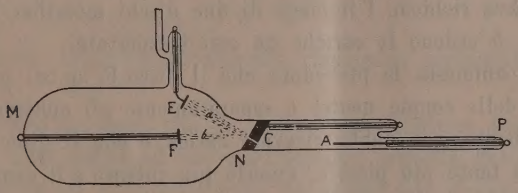


Fig. 2.

tiene poi l'anodo A di forma qualunque e il catodo piano e inclinato C, in cui è praticata una stretta apertura diretta perpendicolarmente alle sue faccie. Onde combaciasse bene nel suo contorno colla parete del tubo, il catodo fu costruito facendo due tagli obliqui paralleli in un cilindro di alluminio di diametro eguale a quello interno del tubo NP.

Eccitato il tubo mediante una batteria di 2600 accumulatori con interposizione d'una forte resistenza liquida onde evitare correnti troppo intense, oppure mediante una macchina ad influenza, si vede formarsi, quando la rarefazione dell'aria è conveniente, il fascio di raggi canali *a* avente per origine la piccola apertura del catodo. Se allora si lancia la corrente nel rocchetto che contiene il tubo NP, si vede formarsi un secondo fascio *b*, che s'incurva sensibilmente secondo le linee di forza magnetica, allorchè si accosta lateralmente al tubo un nuovo polo magnetico. Questo fascio *b* di raggi magnetici è ricavato così dal fascio di raggi canali.

Se poi il catodo C è perpendicolare all'asse del tubo, il fascio di raggi canali, diretto in tal caso secondo l'asse, non sembra modificarsi creando il campo magnetico. Ma ricevendolo in una camera di Faraday si riconosce,

(1) Mem. della R. Acc. di Bologna, 17 gennaio 1909, pag. 96.

che la carica positiva da esso trasportata si fa di più in più piccola, quando si aumenta l'intensità del campo magnetico (1).

Adottando l'ipotesi da me proposta, secondo la quale i raggi magneto-catodici o magnetici non sono semplicemente raggi catodici deformati dal campo, ma contengono dei sistemi neutri analoghi a stelle doppie, resi meno instabili dalla forza magnetica e costituiti da elettroni negativi accoppiati con ioni positivi, previdi e spiegai facilmente questi fatti. Così, per esempio, l'ultimo che ho richiamato si spiega con ciò, che, quando vi è campo magnetico un certo numero di ioni positivi, principali costituenti dei raggi canali, avendo contribuito alla formazione di quelle effimere stelle doppie, trasporta alla camera di Faraday, o verso di essa avvia, degli elettroni negativi, che senza di ciò non la raggiungerebbero.

L'esperienza, che passo a descrivere, è destinata a confermare questa spiegazione. Essa richiede l'impiego di due dischi metallici E, F, ai quali i due fasci *a*, *b* cedono le cariche da essi trasportate.

L'ipotesi ammessa fa prevedere, che il disco F, su cui pervengono prevalentemente delle coppie neutre o separatamente gli elettroni ed i ioni che le hanno costituite, non debba ricevere carica, e che il disco E riceva una carica positiva tanto più piccola, quanto più intenso è il campo magnetico, per la ragione che le dette coppie si formano con ioni positivi sottratti al fascio *a*.

Per realizzare tale esperienza, mentre ho tenuto stabilmente il catodo C in diretta comunicazione col suolo, ho stabilito una comunicazione colla terra, ora del disco E ora del disco F, attraverso il filo di un galvanometro, del quale una cassetta di resistenza posta in derivazione permette di regolare la sensibilità a seconda del bisogno. La corrente fra gli elettrodi A e C può essere fornita da una macchina ad influenza, giacchè deve avere piccola intensità. Se coll'uso degli accumulatori si impiega una corrente più intensa, l'esperienza riesce meno netta in causa del fatto, che il fascio di raggi canali diviene diffuso, e, non soltanto il disco E, ma anche il disco F si carica allora positivamente. Ecco i risultati ottenuti.

Quando il galvanometro è inserito fra F e la terra, non si ha deviazione nè senza nè col campo magnetico, oppure si ha una deviazione assai piccola, che non si modifica sensibilmente creando il campo.

Quando invece il galvanometro è connesso al disco E, si ha una deviazione indicante un afflusso di elettricità positiva al disco medesimo nell'interno del tubo, e tale deviazione diminuisce di più in più, quando si crea il campo magnetico e poi se ne fa crescere l'intensità. Riporto qui i risultati di due serie di misure eseguite con corrente nel tubo di circa $^1/_3$ di milliampère. Il campo magnetico, come di consueto, s'intende valutato a 15 mm. dalla faccia polare del rocchetto situata in vicinanza di N.

(1) Loc. cit., pag. 98.

Pressione = 0,028 mm		= 0,056 mm.	
Campo in gauss	Deviazione in micro amp.	Campo in gauss	Deviazione in micro amp.
0	0,25	0	9,50
192	24	240	48
701	22	1173	47
1070	21	1563	45
1613	19	1613	44
2530	15	2530	43

Come si vede, le previsioni teoriche rimangono confermate da queste esperienze.

Potrebbe forse supporsi, che la diminuzione di carica positiva trasportata dal fascio *a* si debba ad una modificazione prodotta dal campo nel regime di scarica fra gli elettrodi A e C; ma perchè tale dubbio appaia assai poco legittimo, valgono queste due considerazioni: 1° il campo magnetico nel luogo occupato dal tubo NP è certamente, se non nullo, almeno trascurabile, specialmente quando l'intensità è piccola (come nei casi in cui il campo era 192 oppure 240 gauss) fuori dal nucleo del rocchetto; 2° un galvanometro inserito fra l'anodo A e la sorgente della corrente non indica nessuna sensibile variazione nell'intensità di questa, allorchè si eccita il campo magnetico.

Fisica. — *Dell'influenza del campo magnetico sull'intensità di corrente nell'aria rarefatta.* Nota del Socio AUGUSTO RIGHI.

Una delle ragioni addotte in favore della opinione, secondo la quale i raggi catodici in campo magnetico (chiamati dai varî autori *raggi catodici di seconda specie*, oppure *raggi magnetocatodici*, e da me *raggi magnetici*) avrebbero una struttura diversa da quella di semplici raggi catodici deformati dal campo, sta nella maniera brusca colla quale spesso, al crescere graduale dell'intensità del campo, appaiono le proprietà caratteristiche dei supposti nuovi raggi. Un'altra ragione analoga si trae da un fatto da me scoperto nel corso delle mie esperienze sui raggi magnetici [1], e cioè lo sparire, graduale o brusco secondo le circostanze, dei raggi stessi, allorchè

[1] Mem. della R. Acc. di Bologna, 17 gennaio 1909.

l'intensità del campo raggiunge un certo altro valore generalmente assai elevato.

Ora, l'apparire e lo sparire dei raggi magnetici sono fenomeni connessi a certe variazioni della differenza di potenziale fra i due elettrodi. Avendo infatti studiato, come varii questa differenza di potenziale con uno dei miei tubi da scarica per raggi magnetici, allorchè si eccita intorno ad esso un campo magnetico d'intensità crescente, ebbi a constatare (1), che la trasformazione dei raggi catodici in raggi magnetici è accompagnata da un notevole aumento di quella differenza di potenziale, mentre si constata l'effetto inverso, cioè una diminuzione, allorchè, accrescendo sufficientemente l'intensità del campo, si riesce a far sparire i raggi magnetici.

Colle esperienze, delle quali dò qui un cenno sommario, ho voluto esaminare, se per azione del campo variava l'intensità della corrente nel tubo, e particolarmente indagare se l'intensità stessa subisse, come mi sembrava verosimile, qualche variazione notevole in corrispondenza ai due valori *critici* del campo magnetico, cioè al valore intorno al quale appaiono i raggi magnetici, e quello pel quale essi spariscono.

Ho adoperato a questo scopo alcuni dei miei tubi ad anodo situato entro un ramo laterale, e particolarmente quello medesimo, che servì per le esperienze dell'ultima Nota citata (2); e mentre, come allora, i suoi elettrodi comunicano con un voltametro elettrostatico di Kelvin, ho incluso questa volta nel circuito comprendente il tubo, la batteria di 2000 piccoli accumulatori e le grandi resistenze liquide, un galvanometro a campo fisso, avente una cassetta di resistenza in derivazione onde variarne opportunamente la sensibilità.

A rigore, la deviazione data dal galvanometro fa conoscere un valore medio dell'intensità della corrente, giacchè, come dimostrai (3), sotto l'azione del campo il passaggio dell'elettricità nell'aria rarefatta non è un fenomeno continuo, ma certamente intermittente o almeno pulsante, quand'anche si voglia ammetterlo continuo in assenza del campo medesimo. L'intensità di corrente i da me misurata è dunque quella di una corrente continua e costante capace di produrre la deviazione osservata. Del resto una considerazione analoga può farsi rispetto al valore V della differenza di potenziale fra gli elettrodi.

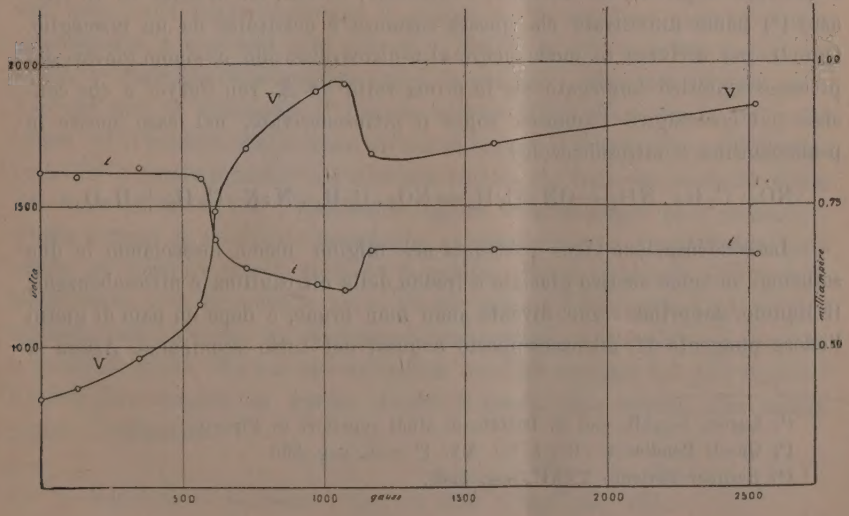
Avverto poi che, come in quasi tutte le mie esperienze sui raggi magnetici, anche in quelle qui riferite il campo è prodotto da un rocchetto, il cui asse coincide con quello del corpo principale del tubo di scarica, e che il catodo è assai vicino ad una delle faccie polari del rocchetto.

(1) Rend. della R. Acc. dei Lincei, 1° semestre 1909, pag. 555.
(2) Rend. della R. Acc. dei Lincei, loc. cit., pag. 557.
(3) Mem. della R. Acc. di Bologna, 17 maggio 1908, pag. 271.

L'intensità M del campo magnetico è misurata come di consueto a 15 mm. dal rocchetto e sul suo asse, cioè press'a poco nel luogo occupato dal catodo.

Fra le varie serie di misure effettuate riporto qui le tre seguenti, che differiscono fra loro soltanto per la diversa grandezza della resistenza liquida inclusa nel circuito, e quindi per il diverso valore dell'intensità della corrente. Il catodo era un dischetto di 7 mm. di diametro, e la pressione dell'aria nel tubo era di 4 decimi di millimetro. Inoltre il campo M è espresso in gauss, la corrente *i* in milliampère, e la differenza di potenziale V fra gli elettrodi in volta.

M	*i*	V	M	*i*	V	M	*i*	V
0	0,026	830	0	0,29	780	0	0,81	810
81	26	830	129	29	800	129	80	850
121	24	1040	258	26	1370	350	82	960
608	16	1980	608	20	2180	565	80	1150
982	15	2200	982	20	2120	618	69	1480
1613	17	1900	1097	20	2080	730	64	1700
2243	20	1800	1174	30	1700	982	61	1900
—	—	—	1613	25	1650	1078	60	1930
—	—	—	2530	25	1680	1173	67	1680
—	—	—	—	—	—	1613	67	1715
—	—	—	—	—	—	2530	66	1850



Esaminando questa tabella si scorge subito, che l'intensità della corrente subisce prima una diminuzione e poi più tardi un aumento, allorchè si fa crescere gradatamente l'intensità del campo magnetico. Ciò appare chiaro dalla annessa figura, nella quale, mediante i numeri dell'ultima serie, si è costruita la curva segnata *i i*... avente per ascisse i valori M del campo e per ordinate quelli corrispondenti di *i*. Osservando poi la curva segnata V V..., che ha per ascisse ancora i valori di M e per ordinate quelli di V, si riconosce, che le variazioni più o meno brusche di *i* hanno luogo sensibilmente per gli stessi valori del campo che le variazioni di senso contrario di V, a cui corrispondono la comparsa e la scomparsa dei raggi magnetici. Si può dunque dire, che questi raggi esistono soltanto quando il campo ha un valore compreso fra quelli, che chiamai valori critici, che limitano il tratto sopraelevato della curva V V... e quello depresso della curva *i i*...

Queste esperienze, come quelle precedenti in cui mi limitai alla misura di V, appoggiano dunque l'opinione da me professata ed esposta in principio di questo scritto.

Chimica. — *Ricerche sopra gli azossicomposti* [1]. Nota del Socio A. Angeli e Luigi Alessandri.

La presente Nota costituisce un seguito a quella da noi recentemente comunicata a questa Accademia [2] e contiene i dati sperimentali che alla stessa in gran parte si riferiscono. Come si è detto fino d'allora, noi abbiamo dovuto incominciare dal prepararci il p-nitroazobenzolo, che rappresentava il punto di partenza delle nostre ricerche, giacchè non ci fu possibile utilizzare il prodotto descritto da Gerhardt e Laurent; infatti, A. Werner ed E. Styasny [3] hanno dimostrato che questa sostanza è costituita da un miscuglio. Quindi, per arrivare in modo sicuro al p-nitroazobenzolo, ci siamo giovati del processo sintetico impiegato per la prima volta da A. von Baeyer e che consiste nel far reagire l'ammina sopra il nitrosoderivato, nel caso nostro la p-nitroanilina e nitrosobenzolo:

$$NO_2 . C_6H_4 . NH_2 + ON . C_6H_5 = NO_2 . C_6H_4 . N : N . C_6H_5 + H_2O .$$

La condensazione viene effettuata nel miglior modo, mescolando le due soluzioni in acido acetico glaciale a freddo della nitroanilina e nitrosobenzolo; il liquido, dapprima verde, diventa man man bruno, e dopo un paio di giorni l'odore pungente del nitrosocomposto è quasi del tutto scomparso. Allora si

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto di studî superiori in Firenze.
(2) Questi Rendiconti (1911), vol. XX, 1° sem., pag. 896.
(3) Berliner Berichte XXXII, pag. 3269.

versa in acqua acidulata con acido cloridrico, allo scopo di togliere la nitroanilina che non ha preso parte alla reazione, ed il prodotto che si separa viene ricristallizzato alcune volte dall'alcool, impiegando nero animale. Si ottiene così l'azocomposto sotto forma di laminette splendenti, colorate in rosso-aranciato. Fonde a 135°. Nel benzolo è molto più solubile, e da questo solvente si separa in cristalli rossi che ricordano l'azobenzolo ordinario.

Gr. 0,1082 di sostanza diedero cc. 17,8 di azoto a 23°,5 e 748 mm.
Gr. 0,0745 » » cc. 12,3 » 20° e 744 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_2$
N	18,64; 18,83	18,50

Nell'acido nitrico concentrato ($d = 1,45$) si scioglie facilmente, ma dopo qualche istante si separa una polvere rossa, quasi insolubile nell'alcool; purificata da benzolo, fonde a 221° ed è costituita da p-p-binitroazobenzolo purissimo:

$$NO_2 . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . NO_2 .$$

Per l'ossidazione del nitroazobenzolo nel corrispondente azossicomposto, ci siamo giovati del metodo che lo scorso anno ha descritto uno di noi [1].

Il p-nitroazobenzolo venne sciolto a freddo in acido acetico glaciale ed alla soluzione ottenuta si aggiunge acqua ossigenata, impiegando a questo scopo il peridrol della Casa Merck di Darmstadt. Se anche in principio si separa un po' di sostanza inalterata, non importa, giacchè poi essa si ridiscioglie nuovamente man mano che l'ossidazione progredisce. La colorazione rosso-aranciata del liquido lentamente perde di intensità fino ad assumere una tinta nella quale predomina il giallo; per lo più, dopo qualche giorno, incominciano a separarsi aghi colorati in giallo; la loro quantità va aumentando, e, operando nella stagione estiva, la reazione è effettuata in gran parte dopo un paio di settimane. Il liquido acetico viene allora versato in molta acqua, ed il prodotto giallo-rossastro che si separa, si ricristallizza da ligroina bollente. A questo riguardo noi abbiamo trovato che conviene preferire quella che bolle da 80° a 100°; quella più leggera scioglie troppo poco prodotto, e quella a punto di ebollizione troppo alto, se scioglie meglio, per raffreddamento lascia poi separare anche tutte le impurezze. Ripetuto alcune volte questo trattamento, si osserva che le acque madri rimangono successivamente sempre meno colorate in rosso, da azocomposto non ossidato, e finalmente si perviene a soluzioni gialle, che per raffreddamento lasciano separare del pari cristalli colorati intensamente in giallo; alcuni di questi sono opachi, altri invece grossi e trasparenti.

[1] Angeli, questi Rendiconti (1910), vol. XIX, 1° sem., pag. 793.

Per l'analisi il prodotto venne ricristallizzato un'ultima volta da benzolo, ed infine seccato a 100°. Fonde a 149°.

I. gr. 0,2047 di sostanza diedero gr. 0,0717 di acqua e gr. 0,4460 di CO_2.
II. gr. 0,1201 di sostanza diedero cc. 18,2 di azoto a 22°,5 e 751 mm.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_3$
	I	II	
C	59,42	—	59,26
H	3,89	—	3,70
N	—	17,39	17,28

Come si vede, i risultati dell'analisi corrispondono all'azossicomposto:

$$NO_2 . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_5$$

formatosi in seguito all'ossidazione:

$$NO_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5 + H_2O_2 = NO_2 . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_5 + H_2O;$$

e che realmente si tratti di un prodotto di questa forma, viene provato dal fatto, descritto più avanti, che la sostanza, per trattamento con acido nitrico, fornisce il p-p-binitroazossibenzolo:

$$NO_2 . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_3 . NO_2$$

perfettamente identico a quello che per il confronto abbiamo preparato secondo Werner e Stiasny (1) per azione dell'acido nitrico sopra l'azobenzolo ordinario.

Entrambi fondono a 192°, ed alla stessa temperatura fonde anche il loro miscuglio.

Come si è accennato nella Nota precedente, il nostro prodotto, che per brevità indicheremo con B, non si mostra perfettamente identico a quello cui viene assegnata la stessa formola di struttura e che fu preparato molti anni or sono da Zinin (2), e che indicheremo con A, facendo reagire l'acido nitrico sopra l'azossibenzolo. Per meglio stabilire le analogie e le differenze, cercammo di avere anche il composto A allo stato della maggior possibile purezza: ed a tale scopo, dopo di averlo purificato più volte dall'alcool, venne nuovamente ricristallizzato da ligroina a punto di ebollizione alto. A si presenta sempre sotto forma di aghi microscopici, opachi, riuniti fra di loro in modo da costituire delle foglie o delle piume, e fonde a 153°, come ha indicato Zinin. Il composto B invece, si separa in grossi cristalli, ovvero in aghi sottili, trasparenti, e sempre costituiti da individui isolati l'uno dall'altro;

(1) Berliner Berichte XXXII, 3256.
(2) Annalen, 114, 28.

A è giallo-chiaro, con una lievissima tendenza al verde; B, quando è in cristalli sottilissimi, ad un di presso delle dimensioni di quelli di A, quali si ottengono p. es. da alcool, è del pari giallo-chiaro, ma con un tenue accenno all'aranciato.

Rispetto alla luce, le due forme si comportano in modo molto diverso. Noi abbiamo operato in giornate serene del mese di luglio: A conserva il suo colore; B invece, a parità di tempo, diventa dapprima aranciato, e finalmente si trasforma in una polvere di color rosso-minio, che al buio poi non scomparisce.

Da alcuni saggi eseguiti, sembra che in questo caso si rigeneri il p-nitroazobenzolo

$$NO_2 . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_5 = NO_2 . C_6H_4 . N = N . C_6H_5 + O$$

ed in tal caso si tratterebbe di un processo analogo a quelli studiati lo scorso anno da uno di noi (1) e che riguardano appunto le riduzioni determinate dalla luce sulla nitrosofenilidrossilammina e sull'etere N-fenilico dell'ossima dell'aldeide cinnamica:

$$C_6H_5 . N : N(OH) \quad \longrightarrow \quad C_6H_5 . N = N(OH)$$
$$\quad\quad\quad\quad \| \quad\quad\quad\

Fondeva a 153°.

Gr. 0,1502 di sostanza diedero cc. 23,3 di azoto a 24° e 748 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_8$
N	17,55	17,28

La stessa esperienza venne eseguita pel composto B. Temperatura 27°.

Gr. 0,5 di prodotto, posti in tubo di saggio, vennero trattati con cc. 3 acido nitrico (1,48); agitando lievemente col termometro, come si è fatto nel caso precedente, la temperatura nel primo mezzo minuto balza da 27° a 35°, dove rimane costante; dopo 4 minuti si versa in ghiaccio il liquido che stavolta è aranciato carico, ed i fiocchi gialli che si separano vengono purificati prima da alcool e poi da benzolo. Si ottengono così prismi splendenti, colorati in giallo e che sono costituiti da p-p-binitroazossibenzolo. Fonde a 192°.

Gr. 0,1090 di sostanza diedero cc. 18,5 di azoto a 23° e 746 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_4O_5$
N	19,21	19,44

Nelle acque madri, da cui venne separata questa sostanza, sta sciolto un altro prodotto, molto probabilmente costituito da un miscuglio e che ancora non abbiamo studiato. Per azione prolungata dell'acido nitrico, come era da aspettarsi, anche il composto A fornisce lo stesso binitroderivato; si tratta quindi di una diversa velocità di reazione. Lo stesso composto A poi, per azione prolungata, circa 12 ore, di acido nitrico concentratissimo (1,52), fornisce un prodotto che, purificato dall'acetone, fonde a 178° e che si mostra identico al così detto m-trinitroazossibenzolo.

Gr. 0,1357 di sostanza diedero cc. 25,2 di azoto a 23° e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_7N_5O_7$
N	21,13	21,02

Diverso è pure il comportamento delle due sostanze rispetto all'azione del bromo.

Sciolte in acido acetico glaciale e poi aggiungendo bromo, esse rimangono inalterate entrambe, tanto al buio quanto alla luce. Lo stesso avviene anche quando alle soluzioni si aggiunga qualche cristallino di iodio. Se invece i due prodotti A e B si mescolano prima con poco iodio, e poi vi si versa sopra del bromo, senza impiegare solvente, allora si osserva che A rimane inalterato, mentre invece B fornisce un derivato bromurato, costituito da prismi giallognoli che fondono a 199° e di cui ci riserbiamo lo studio ulte-

riore. A questo riguardo faremo notare, come ha trovato Wohl, che l'ordinario azossibenzolo con bromo fornisce un prodotto di addizione che perde facilmente l'alogeno: trattando invece lo stesso azossibenzolo direttamente con bromo, senza solvente, noi siamo del pari pervenuti ad un bromocomposto che fonde a 75° e che esamineremo più tardi.

Come è noto, gli azossicomposti di Reissert (1), che senza dubbio differiscono fra di loro per differente configurazione, vengono facilmente trasformati nelle forme ordinarie per azione anche di piccole quantità di bromo.

Il caso da noi esaminato rammenta fino ad un certo punto quello delle due forme del fluorenchetone, recentemente studiate da H. Stobbe (2). La forma gialla è isomorfa con la rossa: il loro punto di fusione è molto vicino: ma, per azione dell'acido solforico concentrato, l'una viene trasformata nell'altra; le nostre invece non vengono modificate nemmeno per azione di questo reattivo. Forse nel caso nostro sarà possibile effettuare la trasformazione ricorrendo all'impiego di opportuni mezzi di ossidazione.

Se la nostra supposizione, che le forme A e B differiscano l'una dall'altra per la diversa posizione dell'atomo di ossigeno, si mostrerà esatta, allora, in base ai pochi fatti finora osservati, si potrebbe anche azzardare un'ipotesi intorno alla loro struttura più probabile. Il prodotto B infatti, nel suo comportamento, manifesta alcune analogie con l'ordinario azossibenzolo; ed infatti, al pari di questo viene facilmente alterato dalla luce, viene bromurato e nitrato; è quindi naturale l'ammettere che la molecola di B debba rassomigliare di più a quella dell'azossibenzolo:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_5$$
$$\|$$
$$O$$

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . NO_2$$
$$\|$$
$$O$$

di quel che non lo sia il composto di Zinin:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . NO_2$$
$$\|$$
$$O$$

Le due prime infatti, al pari della nitrosofenilidrossilammina, contengono il gruppo:

$$C_6H_5 . N = N —$$
$$\|$$
$$O$$

Come si è accennato nella Nota precedente, è molto probabile che gli azossicomposti contengano l'ossigeno sotto questa forma e non a cavallo, come

(1) Berliner Berichte XLII, 1364.
(2) Ibid., XL, 1481.

prima si ammetteva, anche per il fatto dell'isomorfismo che essi presentano con gli eteri N- fenilici delle ossime, per i quali noi proponemmo la formola (1):

$$\begin{matrix} R.N = CH.R \\ \| \\ O \end{matrix}$$

che ultimamente è stata accettata anche da Eugenio Bamberger (2).

Naturalmente, queste vedute noi le comunichiamo col massimo riserbo, giacchè solamente le ulteriori esperienze che abbiamo in corso ci permetteranno di decidere in modo sicuro a qual fatto si debba attribuire la diversità nelle due forme di azossicomposti da noi studiati.

Fisica. — *Contributo alla conoscenza del secondo spettro dell'idrogeno* (3). Nota II di C. Porlezza, presentata dal Socio R. Nasini.

La presente Nota costituisce la prosecuzione di quella pubblicata in collaborazione col dott. G. Norzi (4); infatti da una parte ho cercato di completare quelle regioni dello spettro che, principalmente per poca sensibilità delle lastre fotografiche impiegate, non eravamo riusciti ad ottenere che appena accennate; dall'altra ho cercato di estendere il campo delle osservazioni allora fatte, spingendomi sia al di là della H_ζ da un lato, sia oltre la H_α dall'altro. Specialmente in quest'ultima parte ho trovato conveniente impiegare lastre della ditta Wratten & Wainwright di Croydon, le quali pure mi hanno permesso di completare le osservazioni dal rosso al giallo.

Le prime indicazioni sull'esistenza di linee nella regione rossa, mi vennero fornite da una fotografia preliminare eseguita con uno spettrografo a tre prismi della casa Krüss; con una posa di circa quattro ore si ottennero evidentissime, sulla lastra fotografica, parecchie righe aventi lunghezza d'onda più elevata della H_α. Poichè di tali linee non si trova, per quanto mi consta, alcun cenno nella letteratura (5), ho subito cercato di ottenere, con lo spettrografo a reticolo già menzionato nella Nota citata, delle fotografie ben studiabili. Disgraziatamente si tratta di linee deboli, ed ho quindi dovuto prolungare le pose per molto tempo (fino a 48 ore) e senza uso di schermo che avrebbe indebolito la sorgente luminosa. Perchè non sorgano dubbî sui risultati ottenuti, faccio espressamente osservare che la mancanza di un filtro di luce atto a trattenere le radiazioni ultraviolette degli spettri di ordine

(1) Angeli, Alessandri e Mancini, questi Rendiconti (1911), vol XX, 1° sem., pag. 546.
(2) Annalen 382 (1911), pag. 88.
(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.
(4) Questi Rendiconti vol. XX sem. 1°, pag. 819 (1911).
(5) A dire il vero, esistono nella rappresentazione grafica che C. P. Smyth ha dato del secondo spettro dell'idrogeno (Trans. Roy. Soc. Edinb. 32, III, pag. 415-460), delle linee di rifrangibilità inferiore a quella della linea C, ma poichè è faticosissimo calcolarle, essendo

superiore, non portava, nel mio caso, alcun danno. Infatti, poichè alla regione che va da 6965 Å a 6563 Å, che è la parte da me studiata, corrisponde nello spettro del II ordine (il solo che può praticamente influire sul primo) l'altra limitata dalle lunghezze d'onda $\frac{\lambda}{2}$ cioè da 3482, 5 a 3281, 5; e poichè, d'altra parte, come risulta dalla tabella III riportata più avanti, in questa regione cade, almeno secondo le mie osservazioni, la sola linea 3295, 49 dell'idrogeno, si ha che su *una sola linea* potrà esistere dubbio.

Quanto al decidere se tali linee appartengano all'idrogeno, mi riferisco a quanto è stato detto a proposito delle nuove linee nello spettro dell'idrogeno e riportate nella Nota citata in principio: si tratta di righe deboli, facili perciò a sfuggire ad una osservazione meno che accurata; aggiungerò di più che il Geissler usato per queste ricerche forniva nelle altre regioni uno spettro identico a quello descritto nella Nota menzionata.

Nella tabella I sono esposti i risultati delle misure eseguite sulle lastre col comparatore Fuess che dà 0.001 mm.; per linee di riferimento ho assunto quelle già studiate e quindi quelle determinate da Watson; questo vale per tutte le misure riportate in questa Nota.

Tabella I.

λ	INDICAZIONI	i	λ	INDICAZIONI	i
6962,82	Non osservata precedentemente .	0	6675,11	Non osservata precedentemente .	0
6940,69	Id. id.	0	6647,19	Id. id.	0
6936,04	Id. id.	0	6643,31	Id. id.	0
6909,76	Id. id.	0	6636,48	Id. id.	1
6903,47	Id. id.	0	6633,47	Id. id.	0
6900,19	Id. id.	0	6624,84	Id. id.	1
6877,52	Id. id.	0	6623,88	Id. id.	1
6874,73	Id. id.	1	6622,82	Id. id.	1
6840,52	Id. id.	0	6620,77	Id. id.	0
6820,38	Id. id.	0	6619,24	Id. id.	0
6817,74	Id. id.	1	6617,49	Id. id.	0
6806,20	Id. id.	0	6604,57	Id. id.	1
6792,65	Id. id.	0	6600,77	Id. id.	0
6790,30	Id. id.	1	6597,58	Id. id.	0
6755,82	Id. id.	0	6595,83	Id. id.	0
6742,54	Id. id.	0	6590,90 (1)	Id. id.	1
6716,90	Id. id.	0	6585,58	Id. id.	0
6706,81	Id. id.	0	6579,73	Id. id.	0
6701,73	Id. id.	1	6572,08	Id. id.	1
6698,94	Id. id.	0	6570,11	Id. id.	1
6696,86	Id. id.	1	6566,92	Id. id.	0
6694,78	Id. id.	0	6563,05	H_α	15
6677,41	Id. id.	0			

(1) Questa linea è quella che probabilmente corrisponde alla 3295,49 dello spettro del II ordine.

---

di esse date le frequenze in pollici inglesi, nessuno degli autori successivi ha mai calcolato le righe di Smyth nè, quindi, ha tenuto conto di esse: debbo perciò limitarmi anch'io a un puro cenno di tale lavoro.

La tabella II dà le nuove osservazioni fatte nel rosso aranciato: come risulterà da essa, anche qui ho potuto riscontrare, oltre le linee trovate da Watson anche altre linee non segnalate dai precedenti osservatori.

TABELLA II.

λ	INDICAZIONI	i	λ	INDICAZIONI	i
6563,05	H_α	15	6356,83	Non osservata precedentemente .	0d
6553,83	Non osservata precedentemente .	1	6351,53	Id. id.	1
6550,82	Id. id.	1	6340,75		4
6546,40	Id. id.	0	6337,04	Id. id.	0
6540,77	Id. id.	1	6335,53	Osservata dal solo Watson . .	0
6532,68	Id. id.	1	6332,70	Id. id.	3
6527,63	Osservata dal solo Watson . .	2	6329,84	Id. id.	4
6522,99	Non osservata precedentemente .	0	6327,23		7
6521,08	Id. id.	0	6323,98	Non osservata precedentemente .	1
6517,99	Osservata dal solo Watson . .	2	6320,64	Osservata dal solo Watson . .	1
6512,29	Non osservata precedentemente .	0	6318,44	Non osservata precedentemente .	0
6509,86	Id. id.	0	6303,65	Osservata dal solo Watson . .	1
6502,37	Id. id.	0	6302,46	Id. id.	2
6500,12	Id. id.	0	6299,60		6
6498,10	Id. id.	0	6296,87	Non osservata precedentemente .	1
6495,92	Id. id.	0	6289,93	Id. id.	1
6487,99	Id. id.	0	6285,56		4
6475,70	Osservata dal solo Watson . .	1	6283,05	Id. id.	1
6473,92	Id. id.	1	6280,15	Id. id.	1
6468,70	Non osservata precedentemente .	0	6277,30	Osservata dal solo Watson . .	2
6465,54	Id. id.	0	6275,10		4
6456,24	Id. id.	1	6271,55		2
6452,37	Non osservata precedentemente .	1	6268,20	Id. id.	1
6448,70	Id. id.	0	6265,56	Non osservata precedentemente .	0
6445,99	Id. id.	0	6257,40	Id. id.	0
6444,61	Id. id.	0	6249,42	Osservata dal solo Watson . .	1
6441,83	Osservata dal solo Watson . .	3	6246,96	Non osservata precedentemente .	1
6438,10	Id. id.	2	6240,42	Osservata dal solo Watson . .	0
6435,02	Id. id.	2	6238,57		7
6433,80	Id. id.	1	6236,03	Id. id.	2
6431,56	Non osservata precedentemente .	0	6233,22		2
6429,57	Osservata dal solo Watson . .	1	6230,48		3
6428,36		4	6227,60	Non osservata precedentemente .	0
6425,80	Non osservata precedentemente .	0	6225,02		9
6422,03	Id. id.	0	6221,99	Osservata dal solo Watson . .	3
6418,36		1	6210,05	Non osservata precedentemente .	0
6412,09	Watson 6412,96?	1	6207,37	Id. id.	1
6405,96	Non osservata precedentemente .	1	6201,38		3
6404,53	Id. id.	1	6199,58		6
6399,71		4	6198,11	Osservata dal solo Watson . .	0
6397,42	Id. id.	1	6197,32		4
6391,35	Id. id.	1	6193,68	Non osservata precedentemente .	0
6388,13	Id. id.	1	6183,19		6
6383,20	Osservata dal solo Watson . .	2	6179,42	Id. id.	0
6380,30		3	6176,40		2
6377,59	Id. id.	1	6175,14	Osservata dal solo Watson . .	2
6372,41	Id. id.	1	6174,28		5
6370,30	Non osservata precedentemente .	1	6169,85		2
6365,07	Osservata dal solo Watson . .	2	6167,92		1
6362,67		3	6164,41		1

λ	INDICAZIONI	i	λ	INDICAZIONI	i
6161,81		4	6098,45		2
6159,82		3	6096,21		6
6155,86		3	6094,03	Osservata solo da Hasselberg (1)	2
6153,48		1	6091,16		6
6151,83		1	6084,79	Id. id. (1)	1
6148,55	Non osservata precedentemente .	0	6080,03		8
6146,30	Osservata solo da Hasselberg (1)	2	6079,28		1
6144,29		1	6074,66		2
6143,30		1	6072,33	Non osservata precedentemente .	0
6139,72		1	6070,21		8
6135,56		10	6067,96		6
6132,06	Osservata dal solo Watson . .	0	6063,54		5
6127,53		6	6056,28		2
6124,80	Non osservata precedentemente .	0d	6053,49	Osservata dal solo Watson . .	1
6122,01		9	6052,58		3
6119,50	Osservata solo da Hasselberg (1)	2	6048,10		2
6113,05	Id. id. (1)	1	6045,80		1
6108,19		1	6044,16	Watson 6044,80?	1
6100,75	Non osservata precedentemente .	1	6041,27		1
			6032,14		10

Nella tabella III riporto le misure eseguite nell'ultravioletto concernenti righe a lunghezza d'onda più piccola della $H\zeta = 3889{,}16$; in questa zona viene principalmente confermata una parte delle nuove linee trovate da Watson; dico una parte, perchè essendo il Geissler di vetro, già di per sè assorbiva l'estremo ultravioletto e non permetteva quindi misure di lunghezze d'onda molto piccole.

(1) Hasselberg 6146,80, 6119,32, 6112,94, 6094,00, 6084,85.

TABELLA III.

λ	INDICAZIONI	i	λ	INDICAZIONI	i
3889,16	H_ζ	3	3809,18	Osservata dal solo Watson . .	0
3888,00	Osservata dal solo Watson . .	1	3803,17		3
3886,42	Id. id.	1	3798,05	H_θ	1
3884,32	Id. id.	1	3797,63		2
3882,19	Id. id.	1	3796,73		3
3879,73		2	3794,67	Osservata dal solo Watson . .	1
3878,79	Id. id.	1	3791,58	Id. id.	1
3878,08	Id. id.	0	3787,21	Non osservata precedentemente .	0
3877,48	Id. id.	0	3784,30	Osservata dal solo Watson . .	0
3874,95	Id. id.	0	3777,22	Id. id.	1
3874,27	Id. id.	0	3774,40	Id. id.	0
3872,54		2	3771,64		1
3871,75		3	3751,98	H_χ	1
3870,98	Id. id.	1	3341,40		0
3870,09	Id. id.	1	3732,25		1
3869,33	Id. id.	1	3704,39	Non osservata precedentemente .	0
3868,20	Id. id.	0	3702,21		2
3867,29		2	3700,20	Osservata dal solo Watson . .	1
3865,62	Osservata dal solo Watson . .	0	3690,29	Id. id.	0
3864,34	Id. id.	1	3687,55	Non osservata precedentemente .	0
3863,35		2	3684,45		3
3861,69		2	3682,20		1
3860,87	Id. id.	1	3678,20	Osservata dal solo Watson . .	0
3858,89		1	3676,97	Id. id.	0
3851,41	Id. id.	1	3674,52		2
3849,45	Id. id.	1*d*	3668,91	Non osservata precedentemente .	0
3846,28	Non osservata precedentemente .	1	3666,02	Osservata dal solo Watson . .	1
3836,59		1	3665,26	Id. id.	0
3833,22	Id. id.	0	3664,24	Id. id.	2
3824,92	Id. id.	0	3658,75	Non osservata precedentemente .	1
3822,95	Id. id.	0	3652,58	Osservata dal solo Watson . .	0
3819,56	Id. id.	0	3633,40	Osservata dal solo Ames . . .	1
3816,17	Id. id.	0		(3633,5)	
3812,90	Osservata dal solo Watson . .	1	3617,97	Non osservata precedentemente .	1
			3295,49		1

Nella tabella IV riunisco infine le piccole parti dello spettro nelle quali non si poterono allora eseguire misure esatte, rese invece possibili dalle nuove osservazioni.

TABELLA IV.

λ	INDICAZIONI	i	λ	INDICAZIONI	i
			4662,94		5
Linee da 4807,49 a 4763,96 . . .			4661,55		2*d*
4807,49	Vista dal solo Watson . . .	1	4660,54		3
4802,14	Id. id.	0	4658,97	Vista soltanto da Watson . . .	0
4797,90		5	4658,02	Id. id.	1
4794,11		2	4654,16	Id. id.	2
4791,02		2	4653,18		4
4789,58		1	4650,60	Id. id.	1
4786,23		1	4649,51	Id. id.	1
4785,03		1	4648,74	Id. id.	1
4782,82	Vista dal solo Hasselberg . . .	0	4645,48		2
4781,12		2	4643,05	Non osservata precedentemente .	1
4777,59		2	4640,21	Id. id.	1
4774,55	Id. id.	0	4637,85	Id. id.	0
4770,94		1	4634,77		3
4768,35	Vista soltanto da Watson . . .	0	4634,20		10
4767,43	Id. id.	1	*Linee da 4285,89 a 4253,48* . . .		
4763,96		3	4285,89	Non osservata precedentemente .	0
Linee da 4673,26 a 4634,20 . . .			4283,50	Id. id.	0*d*
4673,26		0	4279,53	Vista soltanto da Watson . . .	0
4671,46		5	4259,81	Non osservata precedentemente .	0
4670,79	Vista soltanto da Watson . . .	1	4257,87	Id. id.	0
4670,14	Id. id.	2	4253,48	Vista soltanto da Watson . . .	1
4669,39	Id. id.	0			
4667,90		0			
4667,23	Id. id.	1			
4665,73		2			

Riassumendo, le mie nuove osservazioni conducono ai seguenti risultati:

1. Viene rivelata l'esistenza di nuove linee dell'idrogeno aventi lunghezza d'onda superiore a quella della H_α.

2. Vengono completate le zone dello spettro per le quali le misure riportate nella Nota precedente erano incomplete.

3. Anche in queste regioni vengono misurate linee sfuggite agli osservatori anteriori.

AGGIUNTA.

La presente Nota era già stata inviata alle stampe quando ho potuto prender visione di una Nota del sig. F. Croze pubblicata sui Comptes Rendus de l'Academie des Sciences (1) e riguardante il secondo spettro dell'idrogeno nel rosso estremo. Benchè qualcuna delle linee trovate dal detto sig. Croze

(1) Fascicolo del 6 giugno 1911, pag. 1574.

possa rientrare in quelle che ho riportato nella tabella I di questa Nota, pure i suoi risultati sono talmente diversi dai miei, sia qualitativamente, che quantitativamente, che si rende necessaria qualche osservazione. Mi limiterò a considerare detti risultati dal solo punto di vista qualitativo, poichè quantitativamente essi dipendono sia, dall'esattezza degli strumenti usati per ciò che concerne la misura delle lunghezze d'onda, sia, però entro limiti assai ristretti, da più o meno felici condizioni sperimentali per ciò che riguarda il numero delle linee presenti in una data zona dello spettro; nelle considerazioni che seguono, non mi riferisco quindi alle fotografie da me ottenute collo spettrografo a reticolo, ma a quelle eseguite con lo spettrografo Krüss a tre prismi, con una posa di circa quattro ore; questo fo allo scopo di rilevare le differenze sostanziali che si osservano tra i risultati del Croze e i miei. Nelle fotografie ultimamente menzionate si osserva che le righe aventi lunghezza d'onda superiore alla H_α si estendono *al massimo* fino a 7065 Å; al di là di questo limite la lastra non segnala *nessuna riga*, sebbene io abbia usato lastre Wratten e Wainwright sensibili fino ad 8000 Å; il sig. Croze trova invece righe fino a 8027 Å.

Ciò sarebbe, o potrebbe sembrare ancora possibile, ove le linee riportate dal Croze non fossero affette da intensità assai elevate: delle 72 linee da lui trovate non ce n'è una di intensità inferiore a 3; 23 possiedono l'intensità 5, e 32 sono d'intensità varianti fra 6 e 10. Ora io rammento, che prima del mio studio sullo spettro dell'idrogeno, molti altri ne sono stati fatti: Hasselberg, Dufour, Ames, Frost, ecc. hanno tutti fatto osservazioni su tale spettro: Watson, che è stato l'ultimo, ha cercato di fare fotografie al reticolo con lastre sensibili fino ad 8000 Å per scoprire linee dell'idrogeno nel rosso estremo (1); orbene, egli non vi è riuscito, e dei precedenti autori nessuno parla di tali linee. È bene a questo punto notare che con le intensità da cui sono affette, le righe del Croze *devono essere visibilissime anche alla semplice osservazione oculare*; infatti p. es. le due linee dell'elio $\lambda = 7065{,}5$, $\lambda = 6678{,}4$ (Runge e Paschen (2)) che cadono nella zona di spettro in discorso hanno le intensità 6 e 5, eppure appaiono assai brillanti. Non è neanche quindi da supporre che tali linee sfuggano all'osservazione fatta con lo spettrografo a reticolo; noterò infine che quasi tutti i citati autori hanno ottenuto ii secondo spettro dell'idrogeno abbastanza brillante e completo.

È bensì vero che io nella tabella I di questa Nota riporto linee da me trovate al disopra della H_α, ma, ripeto, tali linee hanno intensità < 1, e impressionano la lastra con pose assai lunghe; è quindi spiegabile come siano sfuggite agli altri osservatori; dirò di più che se non avessi eseguito

(1) Proc. Roy. Soc. London, vol. 82, serie A, pag. 192 (1909).
(2) Kayser, Handb. der Spectrosc, vol. V, pag. 519.

fotografie preliminari con lo spettrografo a prismi, non avrei pensato di ottenerle con quello a reticolo.

Dopo queste considerazioni non restano che due ipotesi da avanzare: 1) le righe del Croze sono dovute a impurezze; 2) esse linee dipendono da particolari condizioni sperimentali.

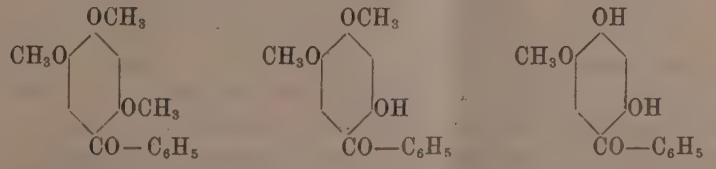
Nella 1ª ipotesi è difficile dire di qual genere sia l'impurezza; se invece è vera la 2ª, si può osservare che risulta dalla Nota del Croze che questi ha usato un capillare largo 3 mm.; è questa l'unica condizione sperimentale che, a quanto emerge da detta Nota, sia diversa da quella degli osservatori precedenti. Che tale circostanza possa da sola far ottenere risultati molto diversi è pochissimo probabile; tuttavia, siccome in tal caso sarebbe molto interessante vedere quali cambiamenti si possono avere nello spettro dell'idrogeno semplicemente mutando la larghezza del capillare, mi propongo di fare tra breve qualche esperienza in proposito.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone* (1). Nota VI di G. Bargellini e Ermanno Martegiani, presentata dal Socio E. Paternò.

Argomento del nostro lavoro è la continuazione di una serie di ricerche sintetiche da qualche tempo incominciate in questo laboratorio per avere una più esatta conoscenza dei derivati dell'ossiidrochinone, specialmente quelli riferibili a tipi di sostanze organiche che più spesso si trovano in natura. Descriveremo in questa Nota i prodotti che abbiamo ottenuti per condensazione del cloruro dell'acido benzoico, del cloruro dell'acido anisico e del cloruro dell'acido fenilacetico coll'etere trimetilico dell'ossi-drochinone in presenza di cloruro di alluminio sublimato.

Nel primo caso si forma un etere trimetilico di un triossi-benzofenone e contemporaneamente un etere dimetilico dello stesso triossibenzofenone: da queste due sostanze per saponificazione con H Br (d = 1,47) in soluzione acetica col metodo proposto da Störmer (2) abbiamo potuto ottenere un etere monometilico del medesimo triossi-benzofenone.

A queste tre sostanze (rispettivamente isomere della metilidro-cotoina, della idro-cotoina e della cotoina che si ritrovano nelle corteccie di Coto) crediamo giusto attribuire le formule seguenti:



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

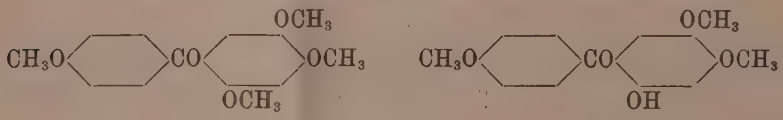
(2) Störmer, B., 41, 321 (1908).

perchè dagli esempî che si ritrovano nella letteratura chimica si può dedurre con sicurezza che ogni volta che in un anello benzenico contenente tre ossidrili o tre metossili in posizione 1-2-4-, entra una catena laterale, questa prende la posizione 5.

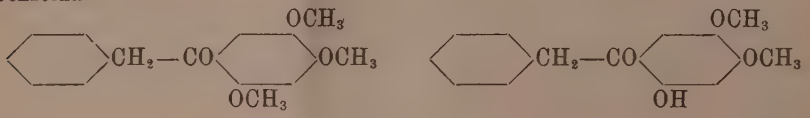
Nell'etere dimetilico (che nella reazione si è formato per l'azione saponificante del cloruro di alluminio sublimato) crediamo che sia libero l'ossidrile della posizione 2, per analogia con moltre altre simili reazioni in cui dal cloruro di alluminio viene saponificato l'ossimetile in posizione orto alla catena laterale, benchè alcuni tentativi che noi abbiamo fatto per trasformare questo o-ossi-chetone in una β-fenil-cumarina, siano rimasti infruttuosi.

All'etere monometilico assegnamo la formula di 5-metossi-2-4-diossi-benzofenone, perchè Störmer notò che nelle saponificazioni con H Br, gli ossimetili in posizione meta alla catena laterale vengono saponificati con grande difficoltà al contrario di quelli che stanno in posizione orto o para.

Nella condensazione dell'etere trimetilico dell'ossiidrochinone col cloruro dell'acido anisico abbiamo ottenuto un tetrametossi-benzofenone e contemporaneamente un ossi-trimetossi-benzofenone, ai quali, per ragioni analoghe a quelle sopra esposte, crediamo giusto attribuire le formule seguenti:



Eseguimmo poi la condensazione del cloruro dell'acido fenilacetico con l'etere trimetilico dell'ossiidrochinone in presenza di cloruro di alluminio sublimato, ricavandone derivati della desossibenzoina e cioè, anche in questo caso, un etere trimetilico e un etere dimetilico della 2-4-5-triossi-desossibenzoina



Parte sperimentale.

Reazione dell'ossiidrochinon-trimetiletere col cloruro dell'acido benzoico. — Gr. 11 di cloruro di alluminio sublimato furono posti in un palloncino munito di refrigerante a ricadere con una soluzione di gr. 11 di cloruro di benzoile in 50 c. c. di solfuro di carbonio: aggiungendo poco a poco una soluzione di gr. 11 di ossiidrochinon-trimetiletere in 50 c. c. di solfuro di carbonio, comincia ad avvenire la reazione con svolgimento di HCl. La reazione però non è molto vivace: lasciando il palloncino a temp. ordin. e agitando spesso, continua per molti giorni, mentre il cloruro di alluminio si trasforma poco a poco in una massa pastosa rossa. Poichè no-

tammo che si ottengono i medesimi prodotti dalla reazione, sia facendola avvenire a freddo, sia accelerandola con leggero riscaldamento a b. m. credemmo in generale preferibile riscaldare senz'altro a b. m. Dopo circa 6 ore non si sviluppa più HCl e la reazione si può considerare finita. Si decanta allora il solfuro di carbonio che contiene disciolte piccole quantità di cloruro di benzoile e di ossiidrochinon-trimetiletere che non hanno preso parte alla reazione (1) e si decompone con acqua fredda acidulata con acido cloridrico la massa pastosa rosso-bruna che resta aderente alle pareti del palloncino. Si ottiene così un olio pesante rossastro che dopo breve tempo diventa solido: si separa per filtrazione e si lava, oppure si estrae con etere che si fa poi distillare. Il prodotto della reazione così ottenuto è costituito da una mescolanza di trimetossi-benzofenone e ossi-dimetossi-benzofenone.

Per separarli si riscalda per breve tempo a b. m. questa mescolanza con una soluzione di idrato sodico, in cui si scioglie soltanto l'ossi-dimetossi-benzofenone. La soluzione alcalina si estrae poi una volta o due con etere (per portarle via un po' di trimetossi-benzofenone che può essere rimasto disciolto nell'acqua), e infine vi si fa passare una corrente di CO_2 che fa separare l'etere dimetilico del triossi-benzofenone sotto forma di scagliette gialle brune. Questi due composti così separati allo stato greggio furono purificati come qui sotto descriveremo. Da 11 gr. di ossiidrochinon-trimetiletere si hanno in media 7 gr. di etere trimetilico e gr. 2,5 di etere dimetilico.

2-4-5-trimetossi-benzofenone. — Nell'acqua fredda è pochissimo solubile mentre vi si discioglie discretamente a caldo e per raffreddamento si deposita cristallizzato in aghetti leggermente giallognoli. Si scioglie molto facilmente nell'alcool, nel benzolo e nell'acetone dalla cui soluzione si deposita ben cristallizzato per aggiunta di acqua fino a intorbidamento. Si discioglie nell'acido solforico conc. con colorazione gialla aranciata.

Questo trimetossi-benzofenone fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'acqua bollente: l'ottenemmo infine in aghetti che hanno sempre un leggero colorito giallognolo, fusibili a 97°.

La sostanza, seccata in un essiccatore ad acido solforico nel vuoto fino a peso costante, dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2404	: CO_2 gr.	0,6215	: H_2O gr.	0,1275
Donde per cento Trovato:	C	70,50	: H	5,89
per $C_{16}H_{16}O_4$ Calcolato:	C	70,58	: H	5,88

Fenilidrazone. — A gr. 1 di trimetossi-benzofenone sciolto in 10 c. c. di alcool fu aggiunta una soluzione di gr. 0,4 di fenilidrazina in poco acido

(1) Aggiungendo infatti a questa soluzione solfocarbonica un po' di cloruro di alluminio sublimato e riscaldando a b. m. si svolge HCl, e il cloruro di alluminio si trasforma nella solita pasta rossa, dalla quale si può ricavare altro prodotto della reazione.

acetico diluito. La mescolanza fu riscaldata a b. m. per circa 6 ore finchè, dopo aver fatto svaporare l'eccesso di alcool, cominciò a depositarsi il fenilidrazone bianco cristallino. Dopo raffreddamento fu filtrato e purificato facendolo cristallizzare più volte da molto alcool bollente nel quale anche a caldo è poco solubile. L'ottenemmo in scagliette bianche fusibili a 178-179°.

Dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2065 di sostanza dettero c. c. 14,4 di N misurati a 758 mm. e 22°.

Donde per cento

	Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{22}O_3N_2$
N	7,84	7,73

È insolubile nell'acqua, discretamente solubile nel benzolo e nell'acetone, un po' più nel cloroformio.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla verdastra.

2-ossi-4-5-dimetossi-benzofenone. — Si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio e anche nell'acqua bollente: per averlo puro è meglio discioglierlo nell'alcool caldo ed aggiungere acqua fino a intorbidamento: si deposita a freddo in cristallini prismatici appiattiti gialli un po verdastri. La sostanza pura fonde a 106-107°. Con acido solforico conc. dà colorazione gialla aranciata. La soluzione alcoolica si colora con cloruro ferrico in verde giallastro.

Seccata a 100° fino a peso costante, dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2463	: CO_2 gr.	0,6319	: H_2O gr.	0,1157
Donde per cento Trovato:	C	69,97	: H	5,22
per $C_{15}H_{14}O_4$ Calcolato:	C	69,76	: H	5,42

Questo etere dimetilico del triossi-benzofenone si può ottenere anche dall'etere trimetilico precedentemente descritto, riscaldando a b. m. per alcune ore la sua soluzione nel solfuro di carbonio con un egual peso di cloruro di alluminio sublimato e decomponendo poi con acqua la massa pastosa rossastra che è il prodotto della reazione.

Inversamente questo etere dimetilico si può trasformare in etere trimetilico riscaldandolo con ioduro di metile e idrato potassico oppure, più comodamente, aggiungendo solfato dimetilico alla sua soluzione nel metilato sodico. Queste due reazioni dimostrano gli stretti rapporti che esistono fra questi due composti, eteri dello stesso triossi-benzofenone.

Acetilderivato. — Una mescolanza di gr. 3,6 di etere dimetilico, gr. 7,2 di acetato sodico fuso e c. c. 36 di anidride acetica fu riscaldata a ricadere per alcune ore con una piccola fiamma. Il prodotto della reazione fu trattato con acqua in eccesso e riscaldato poi a b. m.: restò insolubile una sostanza scura resinosa.

Questa fu fatta cristallizzare più volte dall'alcool diluito da cui infine riuscimmo ad ottenere una sostanza pura cristallizzata in aghetti leggermente giallognoli fusibili a 108-110°. Questa sostanza è facilmente solubile nell'alcool, solubilissima in benzolo, in cloroformio e in acetone, poco solubile nell'acqua anche bollente. Con acido solforico conc. dà colorazione gialla aranciata.

Questo acetilderivato puro fu seccato a 100° fino a peso costante e analizzato:

Sostanza gr. 0,2382	: CO_2 gr. 0,5935	: H_2O gr. 0,1153
Donde per cento Trovato:	C 67,96	: H 5,32
per $C_{17}H_{16}O_5$ Calcolato:	C 68,00	: H 5,33

Riscaldando anche per 43 ore l'etere dimetilico del triossi-benzofenone con acetato sodico e anidride acetica ottenemmo sempre *soltanto* questo acetilderivato, senza mai poter osservare la formazione di un prodotto di condensazione cumarinico. Anche riscaldando l'acetilderivato con anidride acetica e poco cloruro di zinco fuso, riottenemmo l'acetilderivato inalterato.

2-4-diossi-5-metossi-benzofenone. — Gr. 5 di trimetossi-benzofenone furono disciolti in 25 c.c. di acido acetico glaciale, e alla soluzione furono aggiunti 40 c. c. di H Br (d = 1,47). Il liquido fu riscaldato con una piccola fiamma in un palloncino con refrigerante a ricadere. Dopo tre ore di riscaldamento, il liquido che era diventato rosso bruno, restando sempre limpido, fu gettato in 150 c. c. di acqua: si depositò subito una sostanza giallastra di aspetto cristallino.

Questa sostanza è pochissimo solubile nell'acqua anche bollente; si scioglie facilmente nell'alcool e nell'acido acetico, discretamente nell'acetone e nel benzolo, poco nel cloroformio. Fu purificata facendola cristallizzare dall'acido acetico per aggiunta di acqua e infine sciogliendola nell'alcool caldo; per raffreddamento si deposita in aghetti gialli fusibili a 183-185°.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla aranciata. La sua soluzione alcoolica si colora in verde giallastro col cloruro ferrico.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

Sostanza gr. 0,2411	: CO_2 gr. 0,6063	: H_2O gr. 0,1083
Donde per cento Trovato:	C 68,58	: H 4,99
per $C_{14}H_{12}O_4$ Calcolato:	C 68,85	: H 4,91

Trattando nella stessa maniera con H Br il 2-ossi-4-5-dimetossi-benzofenone in soluzione acetica, si ottiene lo stesso 2-4-diossi-5-metossi-benzofenone.

Reazione dell'ossiidrochinon-trimetiletere col cloruro dell'acido anisico. La reazione fu eseguita in soluzione nel solfuro di carbonio nelle condizioni precedentemente descritte per la condensazione col cloruro di benzoile,

usando invece 10 gr. di ossiidrochinon-trimetiletere, gr. 11 di cloruro dell'acido anisico e gr. 10 di cloruro di alluminio sublimato.

La massa pastosa di color rosso aranciato, che è il prodotto della reazione fu decomposta con acqua fredda e poco acido cloridrico; rimase insolubile una sostanza oleosa rossastra che dopo breve tempo solidificò, la quale è una mescolanza di etere tetrametilico e di un etere trimetilico del 2-4-5-4′-tetraossi-benzofenone. Dopo aver separato per filtrazione questo prodotto greggio della reazione, i suoi componenti furono separati riscaldandolo per breve tempo a b. m. con una soluzione diluita di idrato sodico. Così rimase indisciolto l'etere tetrametilico, mentre l'etere trimetilico passò in soluzione dalla quale lo facemmo precipitare con una corrente di CO_2.

2-4-5-4′-tetrametossi-benzofenone. — Fu purificato facendolo cristallizzare più volte nell'alcool bollente da cui si deposita in polvere cristallina bianca leggermente giallognola fusibile a 122-124°.

Dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2299	: CO_2 gr.	0,5702	: H_2O gr.	0,1224
Donde per cento Trovato:	C	67,61	: H	5.91
per $C_{17}H_{18}O_5$ Calcolato:	C	67,54	: H	5,99

La sostanza si scioglie facilmente nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone. Con acido solforico conc. dà colorazione gialla aranciata.

Fenilidrazone. — Fu preparato in maniera identica a quella precedentemente descritta per il fenilidrazone del trimetossi-benzofenone. Il prodotto greggio della reazione fu purificato facendolo cristallizzare dall'alcool bollente, nel quale anch'esso è poco solubile. Fonde a 173-174°.

Dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2105 di sostanza dettero c. c. 14,2 di N misurati n 757 mm. e 25°.
Donde per cento

	Trovato	Calcolato per $C_{23}H_{24}O_4N_2$
N	7,45	7,14

Questo fenilidrazone è una polvere cristallina insolubile nell'acqua, facilmente solubile nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione verde.

4-5-4′-trimetossi-2-ossi-benzofenone. — Fu purificato facendolo cristallizzare dall'acqua bollente contenente un poco di alcool. Aghetti gialli. Fonde a 127-128°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,2433	: CO_2 gr.	0,5937	: H_2O gr.	0,1245
Donde per cento Trovato:	C	66,55	: H	5,68
per $C_{16}H_{16}O_5$ Calcolato:	C	66,66	: H	5,55

La sostanza si scioglie facilmente nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone. La sua soluzione alcoolica si colora in verde giallastro col cloruro ferrico. Con acido solforico conc. dà colorazione aranciata.

Reazione dell'ossiidrochinon-trimetiletere col cloruro dell'acido fenilacetico. — Anche questa condensazione fu eseguita in soluzione nel solfuro di carbonio nelle condizioni precedentemente descritte per la condensazione col cloruro di benzoile, usando gr. 6 di ossiidrochinon-trimetiletere, gr. 6 di cloruro dell'acido fenilacetico e gr. 8 di cloruro di alluminio sublimato. La massa pastosa di color verde che è il prodotto della reazione fu decomposta con acqua fredda e poco acido cloridrico; rimase insolubile un olio pesante giallastro che fu estratto con etere.

Il residuo della distillazione dell'etere fu fatto digerire per un'ora circa con una soluzione diluita di idrato sodico, e questa soluzione fu poi estratta con etere.

L'etere, fatto distillare, lasciò un residuo di etere trimetilico della 2-4-5-triossi-desossibenzoina, mentre nella soluzione alcalina restò disciolto l'etere dimetilico corrispondente, che fu separato per azione dell'anidride carbonica ed estratto con etere.

2-4-5-trimetossi-desossibenzoina. — Fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'alcool diluito. Giungemmo così ad ottenerlo in foglie bianche fusibili a 76-77°. La sostanza fu seccata nel vuoto su acido solforico fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,2352	: CO_2 gr.	0,6161	: H_2O gr.	0,1289
Donde per cento Trovato:	C	71,44	: H	6,09
per $C_{17}H_{18}O_4$ Calcolato:	C	71,32	: H	6,28

La sostanza è solubilissima nel cloroformio, nel benzolo, nell'acetone, meno nell'alcool. Si scioglie anche nell'acqua bollente, ma non si può ottenere da essa ben cristallizzata. Con acido solforico conc. dà colorazione aranciata.

Fenilidrazone. — Fu preparato in condizioni analoghe a quelle descritte per i precedenti fenilidrazoni. Questo fenilidrazone però non si deposita quando si fa svaporare l'eccesso di alcool e conviene farlo precipitare per aggiunta di acqua. Fu purificato facendolo cristallizzare dall'alcool diluito da cui si deposita come polvere cristallina giallognola fusibile a 142-143°.

Dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2014 di sostanza dettero c. c. 13,2 di N misurati a 756,5 mm. e 24°.

Donde per cento

	Trovato	Calcolato per $C_{23}H_{24}O_3N_2$
N	7,60	7,44

Questo fenilidrazone è insolubile nell'acqua, facilmente solubile in alcool, benzolo, cloroformio, acetone. Con acido solforico conc. dà colorazione giallo verdastra.

4-5-dimetossi-2-ossi-desossibenzoina. — Fu purificato facendolo cristallizzare dall'alcool diluito, da cui potemmo infine ottenerlo in foglie bianche fusibili a 94°. La sostanza fu seccata nel vuoto su acido solforico fino a peso costante e analizzata:

Sostanza gr. 0,2020	: CO_2 gr. 0,5210		: H_2O gr. 0,1077	
Donde per cento Trovato:	C	70,34	: H	5,92
per $C_{16}H_{16}O_4$ Calcolato:	C	70,58	: H	5,88

La sostanza è poco solubile nell'acqua anche bollente, molto facilmente solubile nell'etere, acetone, cloroformio, alcool, benzolo; a caldo si scioglie un poco anche nell'etere di petrolio. La sua soluzione alcoolica si colora in verde col cloruro ferrico. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla verdastra.

Chimica. — *Azione del cloruro di nitrosile sull'essenza del « Bupleurum fruticosum ». Nitrosocloruri* [1]. Nota di L. Francesconi e E. Sernagiotto, presentata dal Corrisp. L. Balbiano.

I primi tentativi per ottenere dei composti dall'essenza del *Bupleurum fruticosum*, per mezzo dell'azione del cloruro di nitrosile, furono fatti nello scorso anno da uno di noi e G. Sanna (Gazz. Chim. It.).

In questi tentativi si seguì principalmente il metodo indicato dal Wallach (Ann., 253, pag. 110), al quale si portarono anche varie modificazioni; ma il prodotto della reazione non si riuscì ad isolare che in minima quantità, perchè si decomponeva subito, dando luogo, fra l'altro, alla formazione di un composto carbonilico, di formola $C_{10}H_{14}O$, il cui semicarbazone fondeva a 197-198°.

Si attribuì questo insuccesso all'imperfetto frazionamento dell'essenza integrale, nella quale tutto faceva prevedere un grande numero di componenti, e probabilmente la presenza di più terpeni. D'altra parte, non si poteva fare a pressione ordinaria la distillazione frazionata di grandi masse di essenza, per la rapida polimerizzazione del suo costituente principale, nè cogli apparecchi finora in uso si poteva eseguire nel vuoto, perchè si prestano solo per piccole quantità; fu perciò da noi ideato e costrutto un apparecchio (Rend. Acc. Lincei), che ci permise di ottenere l'intento, cioè di di-

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Cagliari.

stillare in una sola operazione, nel vuoto, da 4 a 5 litri di essenza, ricavandone un numero molto grande di frazioni senza interrompere mai l'operazione.

Dividemmo l'essenza, coobando opportunamente, in 17 frazioni, delle quali furono bene definite le costanti fisiche e chimiche (vedi Nota antecedente).

Il tentativo su accennato, ed altri, furono da noi ripresi quest'anno, operando sulle singole frazioni, nel dubbio che nelle prove antecedenti non si fossero ottenuti dei composti cristallini, per aver agito sopra dei miscugli di numerosi componenti; ma le prove col cloruro di nitrosile, ripetute col metodo del Wallach usato per il carvene, su qualcuna delle frazioni, non ci dettero migliori risultati delle precedenti.

Infatti, disciolti 5 cmc. di essenza in 12 cmc. di acido acetico, si addizionarono dapprima con 7 cmc. di nitrito di amile, indi, raffreddati con un forte miscuglio frigorifero, vi si fecero gocciolare 12 cmc. di un miscuglio a volumi eguali di acido acetico glaciale e di acido cloridrico concentrato, agitando continuamente, per tutta la durata dell'operazione.

Aggiungendo poi 5 cmc. di alcool etilico, si ebbe sempre la precipitazione di una piccolissima quantità di nitrosocloruro (gr. 0,05), bianco, minutamente cristallino, dal punto di fusione 91-92°.

Questo, all'aria, si altera dando una materia rossastra, di odore ricordante quello delle cimici selvatiche.

Sul filtrato, che dapprima è verde, come pel carvene, ma rapidamente diventa rosso, con forte sviluppo di gas e riscaldamento notevole, si fecero varî tentativi per ottenere l'isolamento dell'eventuale prodotto della reazione, ma si ottenne sempre un prodotto rossastro, vischioso, di odore simile a quello del nitrosocloruro in decomposizione.

Non potendo quindi attribuire ancora all'incompleto frazionamento il risultato negativo della operazione, tentammo ancora col modificare il metodo del Wallach, e solo dopo varie prove riuscimmo ad ottenere quantità notevoli di precipitato bianco, minutamente cristallino, che era il nitrosocloruro cercato.

Nel nostro metodo furono semplicemente aboliti l'acqua e l'acido acetico e fatta l'azione del cloruro di nitrosile in soluzione alcoolica, come appresso descriviamo.

Cmc. 5 di essenza vengono sciolti in 20 cmc. di alcool, ed al miscuglio si aggiungono, come al solito, cmc. 7 di nitrito di amile, o cmc. 11 di nitrito di etile.

Nel miscuglio, *molto bene raffreddato*, e mantenuto in costante agitazione, si fanno gocciolare cmc. $8\,^1/_2$-9 di alcool a 96°, saturato a temperatura ordinaria con HCl secco, che volta a volta si deve titolare, ed aggiungere in quantità equivalente a quella dell'acido cloridrico acquoso impiegato dal Wallach. Quando circa da $^1/_4$ a $^1/_3$ dell'acido cloridrico è aggiunto, il nitro-

socloruro comincia a separarsi dalla massa. A reazione finita, si aggiungono nel miscuglio 15 cmc. di alcool freddo e si lascia il tutto ancora nel miscuglio frigorifero, agitando la massa per altri 10-15 minuti. In tal modo si aumenta la resa in prodotti cristallini, che varia da grammi 0,4-0,5 a 1,25, a seconda delle frazioni usate, per cmc. 5 di essenza.

La resa non varia sostituendo l'alcool metilico all'etilico ed è uguale col nitrito di amile o di etile.

Questo metodo fu da noi usato parallelamente per il carvene e per l'essenza, comparativamente col metodo del Wallach; ma, mentre quest'ultimo pel carvene dà ottimi risultati, e risultati negativi per la nostra essenza, il metodo da noi seguìto dà buoni risultati colla nostra essenza e meno buoni per il carvene, poichè da 5 cmc. di carvene, col metodo di Wallach, si ottengono gr. 5 di nitrosocloruro, mentre coll'acido cloridrico alcoolico se ne hanno solo due.

Azione del cloruro di nitrosile sulle diverse frazioni dell'essenza. — L'azione del cloruro di nitrosile colla nostra modificazione, fu fatta simultaneamente sulle diverse frazioni dell'essenza. I risultati furono simili, variando solo la resa in prodotto cristallizzato.

Questa va crescendo col progredire delle frazioni.

Infatti, per ogni 5 cmc. di essenza si ebbe:

Fraz. N.	Potere rotat.	Grammi di nitrosocloruro raccolti
1	+ 53°,37	0,4740
4	+ 48°,32	0,6592
8	+ 39°,94	1,0162
12	+ 30°,01	1,2667.

Notiamo in proposito, come i poteri rotatorii di queste frazioni vanno decrescendo dalla prima alla 17ª, ma non possiamo ancora dire quale rapporto vi sia fra questo dato e la resa.

Studio preliminare del nitrosocloruro. — Il nitrosocloruro da noi preparato ha l'aspetto del tutto simile a quello del carvene, del pinene, ecc. Preparato di fresco, è bianco, debolmente azzurro, leggero, minutamente cristallino. È solubilissimo in cloroformio, poco negli altri solventi, specialmente nell'alcool etilico e metilico. Quantunque quasi insolubile nell'alcool etilico, ha per questo una specie di affinità fisica, giacchè se ne imbeve al punto da esser difficile avernelo completamente esente, anche lasciandolo a lungo in corrente di aria e nel vuoto.

In queste condizioni si altera dapprima rapidamente, ma l'alterazione poi si arresta o procede molto lentamente, lasciando un prodotto rossastro,

abbastanza stabile. Quando non è ben lavato si altera molto più rapidamente, diventa rossastro e pastoso, assumendo il disgustoso odore su ricordato.

A volte invece diventa rosso bruno ed assume allora un odore più penetrante e disgustoso, del tutto dissimile dal precedente.

Le soluzioni cloroformiche, specialmente se contengono un poco di alcool, in poche ore diventano rosso-brune, assumendo il solito odore.

Per questa sua alterabilità, riesce difficile fissare con esattezza le proprietà fisiche del prodotto integrale.

Proprietà fisiche. — Il punto di fusione del nitrosocloruro greggio varia notevolmente collo stato di purezza. Esso va da 80° a 97°, fissandosi per lo più fra i 92° e i 94°.

Si decompone molto rapidamente quando è riscaldato, quasi con esplosione, e lascia un liquido rossastro, del solito odore. Nella decomposizione così determinata, si sviluppa acido cloridrico; nel residuo pastoso resta del cloruro ammonico.

Il potere rotatorio del nitrosocloruro greggio delle varie frazioni, come si trova dopo averlo seccato comparativamente sopra acido solforico e paraffina, è, in soluzione cloroformica, il seguente:

N.	Potere rotat. frazione	Concentr.	Deviaz. col tubo di 200 mm.	Potere rot. specifico.
1	+ 53°,37	1,90	— 7°,70	— 202°,63
4	+ 48°,32	1,86	— 7°,70	— 206°,98
8	+ 39°,44	1,82	— 7°,42	— 203°,84
12	+ 30°,01	1,93	— 8°,13	— 210°,60
17	+ 19°,01	3,73	14°,64	— 196°,2

Come si vede, l'esame dei poteri rotatorii, come pure il fatto che il punto di fusione è costante, ci portano a concludere che si tratti sempre dello stesso nitrosocloruro o dello *stesso miscuglio di nitrosocloruri*, non ostante si parta da frazioni che differiscono per potere rotatorio. Notevole pure il fatto, che da frazioni destrogire, si giunga sempre a nitrosocloruri levogiri, l'opposto cioè di quanto avviene per il carvene.

Scissione del nitrosocloruro integrale. — Come è noto, il Wallach dimostrò che, partendo da un solo terpene, destro o levogiro (Limonene, Fellandrene α e β ecc.), si formano normalmente, col cloruro di nitrosile o coll'acido nitroso ecc., due composti, stereoisomeri, α e β, che differiscono solo per le proprietà fisiche, cioè per punto di fusione, potere rotatorio, solubilità specifica in cloroformio, acetone ecc.

Nel nostro caso, essendo partiti da prodotti di potere rotatorio così differente, ed evidentemente da miscugli di terpeni, era ancor più probabile che il nitrosocloruro ottenuto fosse un miscuglio di due o più componenti; perciò, seguendo sistematicamente il metodo usato dal Wallach per il ni-

trosocloruro del carvene (Ann., 252, pag. 112), tentammo la divisione del nostro prodotto utilizzandone l'eventuale differenza di solubilità delle due frazioni nel cloroformio, nel modo seguente:

Si sciolgono gr. 3,5 di nitrosocloruro in 5 cmc. di cloroformio secco, facendolo digerire a freddo per qualche minuto, ed aggiungendo a poco a poco un'eguale quantità di solvente.

La massa, dapprima pastosa, diventa molle, ed allora si filtra a pressione e si lava con un poco di cloroformio e poi con alcool metilico.

Al filtrato si aggiungono cmc. 30 di alcool metilico, che precipitano rapidamente il nitrosocloruro disciolto.

Si ottengono così due frazioni, che lavate con alcool metilico e seccate, pesano rispettivamente:

gr. 1,6234 la meno solubile, che, analogamente a quanto fa il Wallach per il carvene, chiameremo β;

gr. 1,4577 la più solubile, α.

Il liquido da cui si separa l'α, è rosso, e rapidamente diventa più scuro, acquistando il solito odore.

La frazione α fonde a 101-192°; la β a 100-101°.

Al polarimetro diedero i seguenti risultati in soluzione cloroformica:

Frazione	Concentraz.	Deviazione	Potere rotat. specifico
Nitrosoclor. integr.	1,9	— 8°,70	— 202°,63
α	1,66	— 8°,14	— 245°,18
β	1,66	— 8°,63	— 259°,93

L'operazione si ripetè sopra una quantità maggiore, con procedimento perfettamente analogo. Si ottennero anche qui due frazioni, α e β, i cui poteri rotatorii sono:

Frazione	Concentraz.	Deviazione	Potere rotat. specifico
Integrale	1,53	— 6°,21	— 202°,41
α	1,521	— 7°,04	— 231°,42
β	1,528	— 7°,36	— 242°,10

L'aumento del potere rotatorio delle due frazioni anche sul prodotto greggio è da noi attribuito al fatto che questo è sempre un poco alterato, e che il prodotto di decomposizione è otticamente attivo, ma destrogiro.

Già si vede da questa prima separazione, come ci siano costantemente due frazioni che differiscono fra loro per potere rotatorio, e come la α sia meno attiva della β. Proseguendo la separazione sulle due frazioni, cioè sciogliendo in cloroformio e precipitando con alcool, più volte, si è riusciti

ad ottenere due nitrosocloruri, α e β, di diversissima solubilità e potere rotatorio:

α	$\alpha_D = -175°$	punto fus. 101-102°
β	$\alpha_D = -285°$	» » 100-101°.

Si può quindi ritenere senz'altro, che esistano, nel miscuglio di nitrosocloruri da noi preparato, *almeno* due nitrosoclururi, vicinissimi per punto di fusione, ma diversi per potere rotatorio e per la solubilità nel cloroformio.

Il nitrosocloruro meno solubile, β (p. f. 100-101°), ha un potere rotatorio più elevato di quello più solubile, α (p. f. 101-102°), al contrario di quanto avviene per il nitrosocloruro del carvene (Ann., 252, pag. 151).

Una certa differenza si nota pure nelle forme cristalline, di cui si farà a suo tempo uno studio. Da soluzioni cloroformiche, precipitando con alcool metilico, si ha la forma α cristallizzata in laminette rombiche più o meno allungate, mentre la forma β è in laminette triangolari, modificate anche in trapezoidi od in esagoni.

Ma le maggiori differenze si hanno nel potere rotatorio e nelle solubilità in cloroformio. Un grammo di α si scioglie in poche goccie di solvente, mentre la stessa quantità di β non si scioglie in una quantità quintupla di questo.

Analisi del nitrosocloruro greggio. — L'analisi del nitrosocloruro porta a dati molto vicini al calcolato per $C_{10}, N_{16} NO Cl$, che dà una percentuale di cloro del 17,59.

Sostanza gr. 0,2308	$\frac{AgNO_3}{10}$	consumati cmc.
pari a Cl, 0,04119		Cl% 17,3.

Nella combustione colla calce si osserva lo sviluppo di vapori acri, a reazione fortemente alcalina.

Preparazione di grandi quantità di nitrosocloruro. — Volendo intraprendere uno studio di questo composto, e richiedendosi perciò molto prodotto, necessitava di produrlo in grande senza diminuirne la resa, condizione indispensabile, data la rapidità con cui esso si altera subito dopo la sua preparazione.

Provando la reazione sopra 10-20 cmc. e man mano crescendo fino a 200, si ottenne sempre la medesima resa; solo, l'operazione durava necessariamente più a lungo e richiedeva una energica agitazione meccanica. L'apparecchio da noi usato è molto simile a quello descritto dal Deussen (Ann., 369, pag. 1) per il nitrosocloruro del cariofillene.

L'apparecchio consta di un grande vaso di vetro a pareti sottili, immerso in un recipiente circondato da materie coibenti, pieno di un forte miscuglio frigorifero, che porta a — 20° circa, con scarico d'acqua a mezzo di un sifone.

Il vaso si fissa con un anello di piombo, che gli impedisce di galleggiare o di spostarsi; ed in esso, che contiene l'essenza ed il nitrito di amile, gira rapidamente un agitatore di vetro, mosso da una piccola turbina ad acqua.

L'acido cloridrico alcoolico vi gocciola a mezzo di un robinetto e prima passa per un lungo serpentino, immerso pure in un miscuglio frigorifero, che lo riceve da un sovrapposto recipiente. Per la stessa via si fa arrivare anche l'alcool che serve, alla fine dell'operazione, alla precipitazione totale del nitrosocloruro formatosi. Per 200 cmc. di essenza l'operazione dura circa due ore. Non conviene accelerare, perchè il raffreddamento non sarebbe possibile, mentre esso ha una grandissima influenza sulla resa; nè conviene rallentare di più, per il fatto che il nitrosocloruro, che comincia a precipitare quando un terzo circa dell'acido è disceso, per una lunga permanenza nelle acque madri, comincierebbe a decomporsi.

Con questo metodo la resa è presso a poco la medesima. Per 200 cmc. di essenza, si usarono:

Nitrito di amile. . . .	cmc.	280
Alcool solvente	»	500
Acido cloridrico alcoolico .	»	360
Alcool per precipitare . .	»	200

I cmc. 360 di alcool cloridrico corrispondevano a 240 di acido cloridrico acquoso. Dalla 12ª frazione, che ci servì principalmente, avendone una proporzione maggiore rispetto alle altre, si ottennero circa 50 grammi di nitrosocloruro secco.

Chimica. — *Influenza degli auxocromi su la fototropia* [1]. Nota di M. Padoa e L. Santi, presentata dal Socio G. Ciamician.

In questi ultimi tempi è stato notato che quegli stessi gruppi che determinano il colore o ne aumentano l'intensità (auxocromi), esercitano anche una influenza su altre proprietà, quali la luminescenza e la fluorescenza [2]. Per questa ragione abbiamo pensato di ricercare se l'introduzione di auxocromi nelle sostanze fototrope abbia qualche influenza sulla comparsa o sulla intensità della fototropia.

[1] Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

[2] Cfr. H. Kauffmann, *Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen* (Stuttgart, 1904); *Die beziehungen zuischen Fluorescenz und chemischer Konstitution* (Stuttgart, 1906); *Die Auxocrome* (Stuttgart, 1907). H. Ley, *Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution* (Leipzig, 1911).

Già da osservazioni fatte in precedenza (1) si poteva trarre qualche deduzione in proposito. Gli idrazoni di aldeidi che contengono auxocromi presentano una fototropia in generale più intensa di quelli di aldeidi che non ne contengono. Questo fatto è ancor più manifesto negli osazoni di dichetoni. Così noi vediamo che il β-naftilidrazone della anisaldeide è più fototropo del corrispondente idrazone della benzaldeide; il p-totilidrazone del piperonalio è molto più fototropo di quello della benzaldeide, e così via. Per gli osazoni poi si osserva che quasi tutti quelli del piperile e dell'anisile sono assai sensibili alla luce, mentre che quelli del benzile non lo sono che poco o affatto.

Inoltre sembra avere importanza anche qui la *posizione* degli auxocromi: e così sono più fototropi gli idrazoni dell'aldeide anisica (OCH_3 in posizione *para*) di quelli dell'aldeide salicilica (OH in posizione *orto*). È nostra intenzione estendere le ricerche in questo senso.

Per ora abbiamo voluto esaminare l'effetto prodotto dall'introduzione di un auxocromo nel gruppo idrazinico. È noto che l'*ossidrile* è un forte auxocromo, e però sarebbe stato desiderabile per noi adoperare un'idrazina proveniente da un amidofenolo; ma tali idrazine sono assai poco stabili, e abbiamo preferito impiegare per ora una idrazina contenente l'*ossimetile* (che pure agisce come auxocromo), e precisamente l'*anisidrazina*:

Dal confronto degli otto anisidrazoni preparati con i corrispondenti fenilidrazoni, risultano alcune irregolarità: infatti, ad anisidrazoni fototropi corrispondono talora fenilidrazoni non fototropi, e viceversa. In linea generale però si può notare negli anisidrazoni un lieve indebolimento del fenomeno e soprattutto una maggior lentezza nel retrocedere all'oscuro. Fa eccezione l'anisidrazone del cuminolo che retrocede con velocità quasi simile a quella di coloramento alla luce solare diretta.

Questi studî verranno continuati con altri auxocromi, ed estesi anche agli osazoni.

Parte sperimentale.

Preparazione dell'anisidrazina. — Questa base è già stata preparata e descritta col nome di p-metossifenilidrazina da J. Altschul (2). Questo autore l'ha ottenuta con lo stesso metodo che gli aveva prima servito a pre-

(1) Questi Rendiconti: 1909, II, 269, 559; 1910. I, 489, II, 193 (M. Padoa e F. Graziani); 1910, II, 302; 1911, I, 675 (M. Padoa e L. Santi).

(2) Berichte, XXV, 1842 (1892).

parare la p-metossifenilidrazina, ossia diazotando l'anisidina, trasformando il sale diazoico ottenuto in p-metossidiazobenzolsolfonato sodico mediante soluzione alcalina di solfito sodico, riducendo con polvere di zinco e acido acetico a p-metossifenilidrazinsolfonato, e infine scindendo quest'ultimo mediante acido cloridrico alcoolico. L'A. otteneva in questo modo il cloridrato dell'anisidrazina. Noi però abbiamo trovato che si può ottenere un rendimento molto soddisfacente, oltre ad una maggior rapidità di preparazione, diazotando l'anisidina e riducendo il sale diazoico con cloruro stannoso: con che si ha subito l'anisidrazina sotto forma di clorostannato, da cui è facilissimo ottenere la base con soluzione concentrata di soda caustica. Noi abbiamo eseguita la preparazione nel seguente modo:

20 gr. di anisidina, accuratamente polverizzati, sono stati versati a poco a poco agitando in una miscela di 150 cc. d'acqua e 40 cc. di acido cloridrico fumante. Nella soluzione raffreddata a 0° si è fatta cadere a goccia a goccia una soluzione di gr. 11,5 di nitrito sodico in 80 cc. d'acqua, avendo cura che la temperatura non salisse mai oltre i + 5°. Nel liquido ottenuto si è versata lentamente una soluzione fredda di 80 gr. di cloruro stannoso in 80 cc. di acido cloridrico fumante, con che si è ottenuta una poltiglia densa biancastra di clorostannato di anisidrazina. Dalla soluzione acquosa di questo sale si è spostata la base mediante un forte eccesso di idrato sodico, raffreddando per evitare un riscaldamento troppo forte. L'anisidrazina, filtrata e cristallizzata dall'etere, si presenta in magnifiche tavolette esagonali incolore, che fondono a 66° (secondo Altschul a 65°). È assai instabile.

I seguenti anisidrazoni, di cui nessuno era noto precedentemente, sono stati preparati sospendendo l'anisidrazina in acqua, sciogliendola con la quantità necessaria di acido acetico e aggiungendo a goccia a goccia l'aldeide o la sua soluzione alcoolica se essa è solida; agitando fortemente si separano gli idrazoni corrispondenti, che vengono lavati a lungo con acqua acidulata con acido acetico, e cristallizzati dall'alcool in cui sono tutti solubilissimi a caldo.

1. *Anisidrazone della benzaldeide.*

$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N = CH \cdot C_6H_5$.

Dall'alcool cristallizza in aghetti finissimi setacei, di color giallo assai debole. Fonde a 123°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	12,39	12,43

È fototropo. Al sole, in tre o quattro minuti assume una bella colorazione rosea che scompare per riscaldamento fra 105° e 110°. Al buio si scolora completamente in sette o otto giorni, purchè lo si tenga fuori del contatto dell'aria, la quale produce alterazione.

2. *Anisidrazone dell'anisaldeide.*

$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N = CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

Dall'alcool cristallizza in squame lucenti gialle. Fonde a 126°. Questo composto si altera dopo alcuni giorni, imbrunendo.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,94	10,98

Non è fototropo.

3. *Anisidrazone dell'aldeide cinnamica.*

$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N = CH \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$.

Dall'alcool cristallizza in aghi corti e grossi, opachi, riuniti in rosette, di color giallo intenso. Fonde a 126°,5.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,11	11,27

È fototropo. Al sole, in due o tre minuti si colora in bruno cioccolato. Il punto di scoloramento giace intorno a 70°. Al buio si scolora abbastanza rapidamente nelle prime ore: però non del tutto, perchè si altera lievemente.

4. *Anisidrazone del cuminolo.*

$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N = CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$.

Cristallizza dall'alcool in aghi fini, pieghevoli, lunghi anche oltre un cm., di color giallo chiaro. Fonde a 99°. È il meno stabile di tutti gli idrazoni di questa serie, poichè dopo ventiquattr'ore arrossa, e in due giorni è completamente trasformato in una pece rosso-bruna.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,45	10,57

È fototropo. Al sole, in due o tre minuti si colora in roseo pallido, e al buio o anche alla luce di una camera retrocede quasi altrettanto rapidamente. Per questa sua velocità di retrocessione non è possibile determinarne il punto di scoloramento.

5. *Anisidrazone del piperonalio.*

$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N = CH \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle CH_2$.

Cristallizza dall'alcool in aghetti lucenti di color giallo verdastro. Fonde a 134°-135°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
N°/₀	10,37	10,37

È fototropo. Al sole, in due minuti imbrunisce. Il suo punto di scoloramento si trova intorno a 110°. Al buio è lentissimo a retrocedere: occorre una quindicina di giorni perchè riacquisti la colorazione primitiva.

6. *Anisidrazone dell'aldeide p-toluica.*

$CH_3O . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH_3$.

Cristallizza dall'alcool in scagliette gialle, lucenti. Fonde a 131°.
Analisi:

	Calcolato	Trovato
N°/₀	11,67	11,78

Non è fototropo.

7. *Anisidrazone della vanillina.*

$CH_3O . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_3(OH)(OCH_3)$.

Cristallizza dall'alcool in minuscoli prismetti lucenti, di color giallo pallido. Fonde a 125°-126°. È alquanto instabile, giacchè imbrunisce rapidamente dopo un giorno o due.
Analisi:

	Calcolato	Trovato
N°/₀	10,30	10,22

È fototropo. Al sole, in due o tre minuti assume una bella colorazione rosea che scompare per riscaldamento fra 90° e 100°. La sopraddetta instabilità del composto impedisce di seguire lo scoloramento al buio.

8. *Anisidrazone dell'aldeide salicilica.*

$CH_3O . C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OH$.

Cristallizza dall'alcool in magnifici aghi giallo-verdi. Fonde a 132°.
Analisi:

	Calcolato	Trovato
N°/₀	11,57	11,59

Non è fototropo.

Chimica. — *Ricerche sulla stricnina e brucina* (1). Nota di R. Ciusa e G. Scagliarini, presentata dal Socio G. Ciamician.

In una Nota precedente sullo stesso argomento (2), abbiamo dimostrato che per azione del bromo sulla stricnina, sciolta in acido acetico glaciale, si ottiene un bibromuro $C_{21}H_{22}O_2N_2Br_2$. Questo bibromuro elimina con la massima facilità una molecola di acido bromidrico, e si ottiene così la ben nota monobromostricnina fondente a 222°-223°.

Da questa ultima sostanza, non si riesce ad eliminare ulteriormente acido bromidrico (3).

Löbisch e Schoop, per azione del bromo sulla soluzione solforica della stricnina, avrebbero ottenuto una β-monobromostricnina differente da quella fondente a 222°-223°, e che sarebbe capace di perdere acido bromidrico per azione della potassa alcoolica (4). Ci è sembrato perciò non privo di interesse riprendere lo studio di questa β-monobromostricnina e degli eventuali prodotti di trasformazione.

Ripetendo la preparazione nel modo descritto dagli AA., noi abbiamo ottenuto una monobromostricnina identica a quella fondente a 222°-223°; non perde infatti acido bromidrico per azione della potassa alcoolica, e fornisce, sciolta in acido acetico glaciale, per azione del bromo, lo stesso per-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti, vol. XIX, 2°, 555.

(3) Da questo fatto, noi avevamo concluso che nella stricnina dovesse trovarsi un aggruppamento $-CH:C<$, e che la monobromostricnina dovesse formarsi secondo lo schema:

$$-CH:C< + Br_2 \longrightarrow -CH(Br)-C(Br)< \longrightarrow -HBr- CBr:C<$$

Recentemente H. Lenchs (Berichte, *43*, 2362) ha creduto che questo modo di vedere, assieme ad altre nostre considerazioni che *con la massima riserva* avevamo fatto, fosse in contraddizione con la esistenza di un doppio legame $-CH:CH-$, da lui ammesso in seguito al fatto che, per ossidazione della stricnina in soluzione acetonica con permanganato, si ottiene l'acido stricninonico bicarbossilico; tanto più che per ossidazione della monobromostricnina l'A. ottiene l'acido monobromostricninonico.

Data la complessità della costituzione della molecola della stricnina, la contraddizione non è, a nostro modo di vedere, che apparente, e noi ci proponiamo di tornare sopra l'argomento, quando alcune ricerche, che abbiamo intrapreso, saranno ultimate.

(4) Monatshefte, *6*, 855.

bromuro caratteristico $C_{21}H_{21}O_2N_2Br \cdot HBr \cdot Br_4 \cdot H_2O$, già descritto a proposito della α-monobromostricnina nella prima Nota (loc. cit.) (1).

Allo scopo di vedere se nella brucina era possibile scoprire la presenza dell'aggruppamento $-CH : C<$ già ammesso per la stricnina, abbiamo fatto agire il bromo sulla soluzione acetica della brucina. Nelle condizioni di esperienza in cui ci siamo messi, si ottiene un perbromuro $C_{23}H_{26}O_4N_2Br_3 \cdot H_2O$ ed una monobromobrucina isolata allo stato di cloroplatinato.

A causa della maggiore alterabilità della brucina, il rendimento in prodotti analizzabili è assai scarso.

Molto probabilmente il bibromuro che si forma in un primo tempo elimina immediatamente acido bromidrico per dare la monobromobrucina (2).

Allo scopo di studiare il contegno della stricnina di fronte ad alcuni reattivi, abbiamo avuto occasione di trattare la stricnina in soluzione cloridrica con clorato potassico.

Se la reazione si fa a freddo, si ottiene la tetraclorostricnina di G. Minunni (3), $C_{21}H_{18}O_2N_2Cl_4$, riconosciuta trasformandola nella ossima corrispondente; contemporaneamente si ottiene un'altra tetraclorostricnina amorfa, dalla quale non siamo riusciti ad ottenere alcun derivato nè con idrossilamina nè con p-nitrofenilidrazina.

Se la reazione si fa invece a caldo, si ottiene, assieme a piccole quantità di tetraclorostricnina, un'ottoclorostricnina. Questa ottoclorostricnina è priva di ogni azione stricnica come la tetraclorostricnina di Minunni (loc. cit.), e come questa è di natura chetonica, poichè fornisce un p-nitrofenilidrazone.

Per rispondere alla domanda quale sia l'origine della funzione chetonica in queste sostanze, bisognerebbe conoscere la natura della funzione del secondo atomo di ossigeno nella stricnina.

Le ipotesi che si fanno in proposito sono:

1) L'atomo di ossigeno in questione fa parte di un anello eterociclico (Tafel) (4);

2) La stricnina contiene un idrossile fenico (G. Minunni) (5).

(1) Questa β-monobromostricnina è da togliersi dalla letteratura. Sarebbe anzi non inutile riprendere in esame i diversi alogenoderivati della stricnina e brucina descritti nella vecchia letteratura per l'importanza che essi possono avere nello studio della costituzione dei due alcaloidi; tanto più che per alcuni di questi derivati vi sono, a parer nostro, dei forti dubbî sulla loro esistenza.

(2) Abbiamo anche studiato l'azione del bromo sull'isostricnina: su ciò sarà riferito in un'altra Nota.

(3) G. Minunni, Gazz. Ch. It., *30*, 1°.

(4) Annalen, *301*, 293.

(5) Gazz. Ch. It., *30*, 1.

3) La stricnina è di natura chetonica, ma la funzione chetonica non si può manifestare per impedimenti sterici (H. Leuchs) (1).

4) La stricnina è un alcool secondario (Perkin) (2).

I risultati delle nostre esperienze porterebbero un nuovo appoggio alla seconda ipotesi, pel fatto che in generale i composti fenolici trattati nelle stesse condizioni, dànno luogo a sostanze di natura chetonica (3). Non è impossibile però che noi ci troviamo di fronte ad una reazione del tutto speciale, analoga per esempio a quella con la quale si ottiene la cincotossina dalla cinconina. Secondo noi, allo stato attuale delle conoscenze, ogni ipotesi sulla natura del secondo atomo di ossigeno della stricnina è alquanto prematura (4).

Nel corso di queste nostre ricerche abbiamo creduto utile studiare l'azione fisiologica di alcune sostanze descritte in questa e nelle Note precedenti.

I due bibromuri $C_{21}H_{32}O_2N_2Br_2$, fondenti rispettivamente a 122° e 260°, la bromostricnina (5) ed il corrispondente bibromuro, si sono dimostrati tossici in grado non inferiore alla stricnina stessa. L'ottoclorostricnina, come la tetraclorostricnina di Minunni (loc. cit.), non è affatto tossica.

Parimenti, affatto privo di ogni azione tossica si è dimostrato l'acido $C_{19}H_{22}O_6N_2$ che è stato descritto nella Nota precedente (6).

Parte sperimentale.

1) *Monobromostricnina* di Löbisch e Schoop.

La preparazione fu fatta come prescrivono gli autori, sciogliendo la stricnina in acido solforico concentrato ed aggiungendo il bromo sospeso in acido solforico: si separa il bromo che non si combina; si diluisce con acqua e si mette in libertà la base con ammoniaca. Si ottiene in questa maniera una sostanza che per il suo aspetto, solubilità e punto di fusione, è identica alla monobromostricnina fondente a 222°-223°. Un miscuglio delle due sostanze fonde alla stessa temperatura.

(1) Berichte, *41*, 1711, 4339; *42*, 770, 2494, 2681, 3067, 3703.

(2) Transactions of the Chem. Soc., 1910, *97*, 305.

(3) Annalen, *152*, 301.

(4) Nella speranza di poter avere qualche dato sulla natura dello atomo di ossigeno in questione, è stato iniziato lo studio dell'azione dei composti organo-magnesiaci sulla brucina.

(5) L'azione farmacologica della monobromostricnina è stata già studiata da Loebisch e Schoop. Monatshefle, 1885, 861.

(6) Le ricerche intorno alla tossicità di queste sostanze furono eseguite nel Laboratorio di Farmacologia della Università di Camerino dal prof. R. Luzzatto, al quale qui porgiamo i nostri ringraziamenti.

Per trattamento con bromo della soluzione in acido acetico glaciale, si ha lo stesso perbromuro $C_{21}H_{22}O_2N_2Br_6 . H_2O$ descritto nella Nota precedente a proposito della monobromostricnina.

$C_{21}H_{22}O_2N_2Br_6 . H_2O$ Calc. Br 57,76 Trov. Br 57,75; 57,83.

Come la bromostricnina P. F. 222°-223°, questa monobromostricnina non perde acido bromidrico riscaldata in tubo chiuso con potassa alcoolica.

2) *Azione del bromo sulla brucina.*

Ad una soluzione di brucina anidra, sciolta in venticinque volte il suo peso di acido acetico glaciale, si aggiunse, raffreddando con acqua, del bromo sciolto parimenti in acido acetico glaciale. Si separò immediatamente una sostanza bruna che fu prima seccata nel vuoto su potassa e poi, finamente polverizzata, estratta con alcool metilico a caldo.

La porzione insolubile in alcool metilico, fu cristallizzata dall'acido acetico glaciale.

I risultati analitici corrispondono a quelli richiesti da una sostanza della formula $C_{23}H_{26}O_4N_2Br_3 . H_2O$:

Calc.:	Br 36,80	N 4,27
Trov.:	Br 36,84; 36,74	N 4,43

Questa sostanza, che dall'acido acetico glaciale si ha sotto forma di aghetti giallognoli, ha tutti i caratteri di un perbromuro; assai facilmente sitratta di un perbromuro della formula $C_{23}H_{25}O_4N_2Br . HBr . Br . H_2O$. È pochissimo solubile in tutti i solventi anche a caldo; riscaldata nel tubicino a 270° non è ancor fusa. L'alcool metilico, col quale fu estratto il prodotto della reazione per raffreddamento, non lasciò depositare che quantità trascurabili di una sostanza polverulenta. Per concentrazione e per aggiunta di acido cloroplatinico, si ebbe un cloroplatinato che fu cristallizzato dall'alcool diluito.

Questo cloroplatinato, all'analisi, diede dei numeri che concordano con quelli richiesti dal cloroplatinato di una monobromobrucina con una molecola di acqua. $(C_{23}H_{25}N_2O_4Br)_2H_2PtCl_6 . H_2O$:

Calc. C 40,17 H 3,95 Pt 14,17 Cl 15,50 Br 11,64

Trov. C 39,57 H 4,00 Pt 13,87, 13,95, 14,07 Cl 15,20, 15,19 Br 11,43, 11,76.

L'acqua di cristallizzazione non si potè determinare perchè la sostanza si scompone. Questo cloroplatinato cristallizza dall'alcool diluito sotto forma di una polvere cristallina rossa; scaldata nel tubicino, si scompone senza fondere.

3) *Trattamento della stricnina in soluzione cloridrica con clorato potassico.*

A dieci grammi di stricnina sciolti in circa duecento cc. di acido cloridrico concentrato si aggiungono, a piccole porzioni per volta, raffreddando esternamente con acqua ed agitando continuamente, dodici grammi di clorato potassico finemente polverizzato. Lentamente si separa una sostanza la cui quantità aumenta specialmente in ultimo. Finita la reazione, si lascia il miscuglio a sè per un paio d'ore, si filtra quindi alla pompa ed il precipitato si lava prima con acido cloridrico e poi abbondantemente con acqua. La sostanza che rimane sul filtro si stempera con poco alcool assoluto. Dapprima il precipitato si scioglie; quasi subito però comincia a separarsi una sostanza bianca sotto forma di polvere finissima, che, filtrata e lavata con alcool, fu cristallizzata a piccole porzioni per volta dall'acido acetico glaciale. Si ottiene così una sostanza che all'aspetto ha carattere di solubilità, ed all'analisi dimostra essere la tetraclorostricnina di Minunni:

$C_{21}H_{18}O_2N_2Cl_4$ Calc. Cl 32.59 Trov. Cl 32,86.

La sostanza fu fatta ulteriormente reagire con idrossilamina e trasformata nel cloridrato dell'ossima corrispondente, già descritta da Minunni.

A gr. 1 di sostanza sospesa in 15 cc. di alcool, si aggiunsero gr. 0,5 di cloridrato di idrossilamina e si fece bollire a ricadere.

Dopo circa un'ora la sostanza si scioglie ed il cloridrato si separa sotto forma di polvere cristallina bianchissima. Lavata con alcool bollente e seccata su acido solforico, fu sottoposta all'analisi:

$C_{21}H_{18}O(:NOH)N_2Cl_4.HCl.2\frac{1}{2}H_2O$: Calc. N 7,30 Trov. 7,60

Dall'alcool di stemperamento da cui si separa la tetraclorostricnina, per aggiunta di acqua, precipita una sostanza polverulenta che non si riuscì a cristallizzare da alcun solvente. Per purificarla l'abbiamo sciolta in alcool e precipitata con etere e seccata su acido solforico sino a peso costante. Alla analisi si dimostra isomera della sostanza precedente:

$C_{21}H_{18}O_2N_2Cl_4.HCl.2H_2O$: Calc. Cl 32,59 Trov. Cl 32,12

Questa sostanza è solubilissima in alcool etilico, metilico ed in acido acetico anche a freddo; insolubile in etere, benzolo e ligroina; scaldata nel tubicino, annerisce senza fondere.

Non pare reagisca nè con idrossilamina nè con p-nitrofenilidrazina. Non fu però studiata ulteriormente.

In una seconda serie di esperienze l'aggiunta del clorato potassico alla soluzione cloridrica della stricnina fu fatta senza raffreddare; pel calore che si sviluppa dalla reazione, la massa si riscalda alquanto. La sostanza che si separa è colorata in giallo. La separazione dei prodotti della reazione si eseguì stemperando la massa, precedentemente lavata con acido cloridrico e con acqua, con alcool assoluto. Dal liquido alcoolico, in questo caso, si se-

parano soltanto piccole quantità di tetraclorostricnina. Il liquido alcoolico, per aggiunta di acido cloridrico concentrato, fornisce un abbondante precipitato di una sostanza cristallina giallognola che però non si riuscì a cristallizzare da alcun solvente. Sciolta in alcool, fu riprecipitata con acido cloridrico, lavata con acido cloridrico e poi con acqua e seccata su porcellana porosa. All'analisi dà dei numeri che si avvicinano assai a quelli richiesti da una ottoclorostricnina; data la natura della sostanza, anche ripetendo il metodo di purificazione suaccennato, non si ruscì ad ottenere dei numeri migliori:

$C_{21}H_{14}O_2N_2Cl_8 . 3H_2O$: Calc. C 37,97 H 3,01 N 4,22 Cl 42,73
Trov. C 38,68, 38,28 H 3,66, 3,57 N 4,40 Cl 42,08, 41,83.

Ad ogni modo, questa formula non si può dare che con la massima riserva.

La sostanza si presenta sotto forma di una polvere cristallina giallognola, solubilissima in alcool, etere, cloroformio ed acido acetico; poco solubile in benzolo; insolubile in acqua. Si scioglie negli alcali, con colorazione rosso-scura; non si scioglie nei carbonati. Riscaldata nel tubicino, annerisce senza fondere.

Trattata in soluzione acetica con acetato di p-nitrofenilidrazina, fornisce un p-nitrofenilidrazone sotto forma di una polvere color arancio. Da una determinazione di azoto eseguita sulla sostanza purificata, sciogliendola in alcool e precipitandola frazionatamente con acqua, si deduce che ha reagito con una molecola di p-nitrofenilidrazina.

$C_{21}H_{14}N_2OCl_8 . 3H_2O : N_2HC_6H_4NO_4$: Calc. N 8,76 Trov. N 9,18

Queste ricerche saranno continuate.

Chimica. — *L'analisi termica nei sistemi quaternari* (1). Nota I di N. Parravano e G. Sirovich, presentata dal Socio E. Paternò.

In questo primo lavoro incominciamo ad occuparci dei sistemi quaternari in cui i quattro componenti non formano nè composti nè cristalli misti, e indichiamo sommariamente, per ragioni di spazio, una delle vie che può portare a stabilirne il diagramma. In lavori successivi continueremo a mostrare che nel caso che c'interessa è possibile immaginare altri metodi oltre quello che qui proponiamo, e discuteremo anche casi più complicati. Abbiamo poi in corso esperienze sulle leghe quaternarie di Pb, Bi, Cd, Sn per confermare i risultati della discussione che intraprendiamo a fare.

(1) Lavoro eseguito nelll'Istituto chimico della R. Università di Roma.

La rappresentazione grafica di un sistema a quattro componenti può farsi a mezzo di un tetraedro regolare (¹): i vertici di questo rappresentano i componenti, gli spigoli i sistemi binari, le faccie i ternari, i punti interni tutti i possibili miscugli quaternari. La composizione di questi è data dai valori delle perpendicolari abbassate da ogni punto interno sui lati del tetraedro:

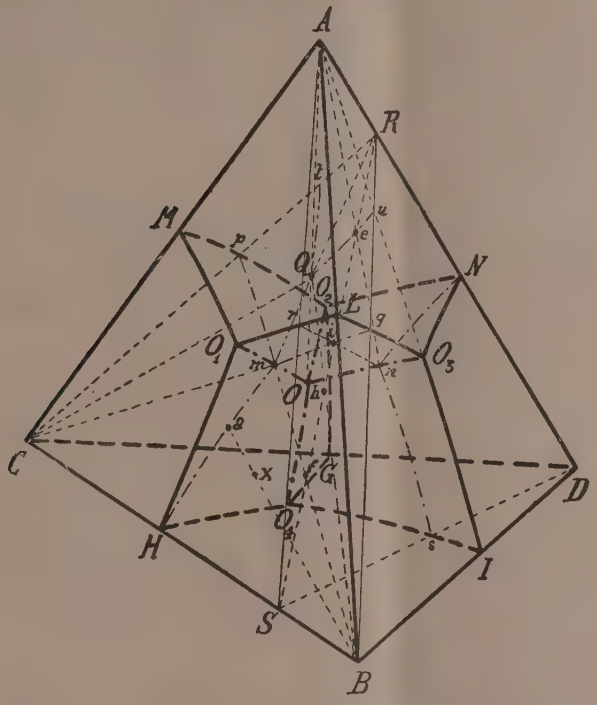


Fig. 1.

Siano A, B, C, D i quattro componenti del sistema quaternario (fig. 1). Un liquido quaternario nel cristallizzare separa, nel caso più generale, prima un solo componente, e successivamente due, tre, e in ultimo tutti e quattro i componenti contemporaneamente.

L'interno del tetraedro è perciò diviso in quattro spazî $AMO_1LO_3NO_2O$, $BIO_3LO_1HO_4O$, $CHO_4GO_2MO_1O$, $DGO_2NO_3IO_4O$ in cui sono contenuti i miscugli che incominciano a solidificare separando rispettivamente uno dei componenti A, B, C, D. Questi quattro spazî sono limitati da sei superficie

(¹) Vedi Schreinemakers, Z. Phys. Ch., *59*, 641 (1907); id. *65*. 553 e 586; id. *66* 687 e 699; id. *67*, 551; id. *68*, 83; id. *69*, 557 (1909); id. *71*. 109 (1910); Chem. Zentr. 1911, *2*, 348.

di separazione secondaria MO_1OO_2, LO_3OO_1, NO_2OO_3, GO_4OO_2, IO_4OO_3, HO_4OO_1 sulle quali sono contenuti i miscugli che incominciano a solidificare separando contemporaneamente due componenti, e cioè rispettivamente A e C, A e B, A e D, C e D, B e D, B e C.

Le sei superficie di separazione secondaria si incontrano a tre a tre nelle curve di separazione terziaria O_1O, O_2O, O_3O, O_4O che danno le composizioni dei miscugli che incominciano a solidificare separando tre solidi, e cioè rispettivamente ABC, ACD, ABD, CBD, ed infine le quattro curve terziarie si incontrano nell'eutettico quaternario che dà la composizione del liquido che durante la solidificazione separa sempre tutti e quattro i componenti.

Prendiamo in esame un miscuglio liquido x compreso nello spazio $BIO_3LO_1HO_4O$. Abbassandosi la temperatura, quando incomincia la solidificazione, incomincia a separarsi B. Mentre che B si separa il liquido varia di composizione lungo la Bx verso a, perchè solo su questa retta è soddisfatta la condizione che nel miscuglio ancora liquido resta inalterato il rapporto fra i tre componenti A, C, D che non si separano.

Giunta la composizione in a, sulla superficie HO_1OO_4, si inizia la separazione secondaria di B e C, con che, mentre B e C cristallizzano, nel liquido resta inalterato il rapporto fra A e D. La composizione del liquido ora varia perciò lungo Ham, essendo Ham l'intersezione del piano CBx, in cui sono compresi miscugli che contengono tutti A e D nello stesso rapporto, colla superficie HO_1OO_4 di separazione secondaria di B e C. Giunto il liquido in m incomincia a separarsi anche A, e la composizione di esso allora si sposta lungo la linea O_1O - di separazione terziaria di BCA - muovendosi da m verso O. In O il liquido solidifica mantenendo costante la composizione durante tutto il tempo della solidificazione.

I sei spazî di separazione primaria possono venir divisi ciascuno in tre parti a mezzo di superficie coniche le quali, avendo il vertice nel vertice del tetraedro che rappresenta il componente che solidifica primariamente, hanno le generatrici poggiate sulle linee di separazione terziaria, e quindi dividono ognuno di questi spazî in tre parti individuanti ciascuna i miscugli che separano secondariamente una stessa coppia di componenti. I miscugli che stanno sulle falde di queste superficie non presentano separazione secondaria; quelli che si trovano sulla retta intersezione delle tre superficie coniche non presentano nè separazione secondaria nè terziaria, ma giungono direttamente alla composizione dell'eutettico dopo aver separato un solo componente.

Tutti i miscugli che hanno la composizione sopra una stessa retta passante per un vertice del tetraedro iniziano la separazione secondaria alla stessa temperatura, e tutti i miscugli che separano secondariamente gli stessi componenti e giacciono su uno stesso piano, passante per i vertici del te-

traedro rappresentanti i componenti che si separano secondariamente, iniziano la separazione terziaria alla stessa temperatura. Perciò tutti i punti che si trovano su piani passanti per gli spigoli del tetraedro e per l'eutettico quaternario rappresentano miscugli che non danno separazione terziaria.

Accennate così le principali proprietà dei miscugli riguardo alla loro posizione nel tetraedro delle concentrazioni, vediamo come l'analisi termica può condurci a determinare le superficie, le linee ed i punti singolari contenuti nel tetraedro stesso.

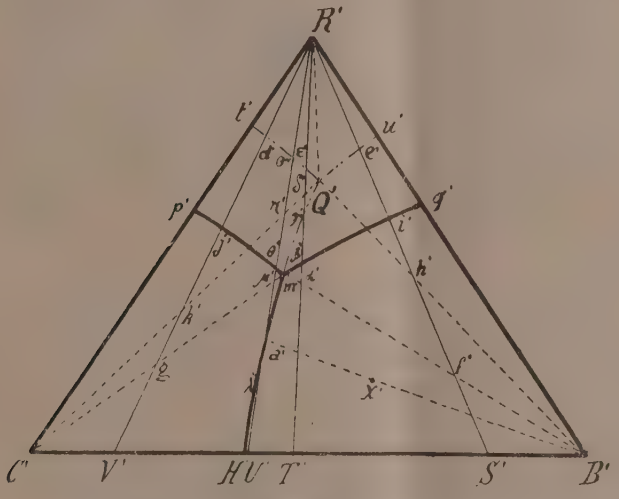


Fig. 2.

A questo scopo tiriamo nel tetraedro delle sezioni piane su cui si trovano le intersezioni del piano di sezione con le superficie di separazione secondaria e con le superficie coniche sopra indicate.

Di tutte le sezioni piane del tetraedro che si possono immaginare, alcune meglio si prestano allo studio che ci siamo prefisso. Noi perciò tratteremo delle sezioni fatte con piani passanti per uno spigolo del tetraedro, di quelle passanti per un vertice e parallele ad uno spigolo, ed infine di quelle parallele ad un lato del tetraedro.

In questa prima Nota ci occupiamo della prima specie di sezioni.

Supponiamo di fare una sezione a mezzo di un piano passante per lo spigolo CB ed il punto x. Questa sezione incontra lo spigolo AD in R e si presenta come un triangolo isoscele il cui vertice R rappresenta un miscuglio delle quantità $\frac{AR}{AD}$ di D e $\frac{RD}{AD}$ di A (fig. 2). Ogni punto interno del

triangolo rappresenta un miscuglio quaternario di cui è facile determinare la composizione con le solite regole che valgono per i sistemi ternari.

Nel triangolo C′ B′ R′ si notano diverse linee e punti singolari: le linee $p'm'$, $q'm'$, $H'm'$ che sono le intersezioni con le superficie di separazione secondaria, il punto m' di incontro della OO_1 di separazione terziaria col piano di sezione, le linee $t'Q'$, $m'Q'$, $u'Q'$ di intersezione con le superficie coniche, e il punto Q′ che è il punto d'incontro della congiungente A con O con il piano di sezione.

Note queste linee e questi punti singolari per un certo numero di sezioni è risolto il problema di stabilire il diagramma del sistema quaternario.

Procediamo perciò all'esame di sistemi come C′ B′ R′ a mezzo di sezioni, ad es. come R′ S′. Per ragioni di spazio non possiamo qui descrivere l'aspetto che assumono queste sezioni e il diagramma nello spazio del sistema C′ B′ R′ con le complicate superficie di separazione secondaria e terziaria; ci limitiamo perciò ad accennare come è possibile, a mezzo di sezioni del tipo di R′ S′, descrivere le curve $H'm'$, $p'm'$, $q'm'$, $m'Q'$, $t'Q'$, $u'Q'$ del nostro triangolo sezione, e da queste ricavare tutto quel che ci interessa conoscere del sistema quaternario.

Per disegnare la linea $H'm'$ basta determinare due sezioni passanti per R′ — p. es. R′ S′, R′ V′ —, tirare rispettivamente per B′ e C′ rette che passino per punti dei segmenti $S'f'$ e $V'g'$ i quali rappresentino miscugli inizianti la separazione secondaria alla stessa temperatura, e trovare le intersezioni delle rette corrispondenti per venire senz'altro a descrivere la curva $H'm'$, perchè queste intersezioni sono precisamente punti della curva stessa. Le rette per f' e g' — punti individuanti miscugli che non presentano separazione secondaria e che corrispondono perciò a un minimo sulle relative curve di cristallizzazione delle sezioni R′ S′ ed R′ V′ — individuano il punto m'.

Per tracciare la curva $m'Q'$ si congiungono con rette uscenti rispettivamente da B′ e C′ quei punti dei segmenti $f'h'$ e $g'k'$ che rappresentano miscugli inizianti la separazione terziaria alla stessa temperatura. Le intersezioni delle rette corrispondenti si trovano sulla curva che si vuol tracciare. I miscugli rappresentati dai punti h' e k' determinano il miscuglio rappresentato dal punto Q′. h' e k' non presentano separazione terziaria e corrispondono quindi a un minimo sulle relative curve di cristallizzazione delle sezioni R′ S′ e R′ V′.

Analogamente si possono descrivere le curve $Q't'$ e $Q'u'$.

Sperimentando sempre con la stessa quantità in peso dei diversi miscugli, le quantità di eutettico a cui essi dànno origine variano linearmente in ogni direzione che parte da Q e si porta verso i lati del triangolo C′ B′ R′. Perciò i tempi di arresto eutettico, portati come ordinate sui punti che rappresentano i miscugli, vengono a costituire una piramide triangolare di cui il ver-

tice si trova sulla verticale per Q'. Il diagramma degli arresti eutettici della sezione R'S' sarà quindi un triangolo col vertice sulla verticale per h', e così pure per la sezione R'V' un triangolo col vertice sulla verticale per k'. I punti h' e k' possono perciò determinarsi anche geometricamente. Trovati poi h' e k' basta tirare la rette B'h' e C'k' per ottenere con la loro intersezione il punto Q'.

Stabiliti i diagrammi di due sezioni per CB, una verso A e una verso D, possiamo conoscere O, O_2O, O_3O, il numero di isoterme che a noi più piace sulla superficie NO_2OO_3 e quindi anche questa superficie. Difatti, se sulla sezione verso A — p. es. C'B'R' — si segnano le linee Q't', Q'u' e le isoterme di separazione secondaria comprese nel campo Q'u'R't' corrispondenti alle temperature di cui si vogliono determinare le isoterme sulla superficie AO_2OO_3, e sulla sezione verso D le curve corrispondenti a quelle tracciate sulla sezione C'B'R', e si tirano delle superficie coniche aventi il vertice rispettivamente in A e in D e le generatrici poggiate sulle curve così tracciate, si trovano le intersezioni di queste superficie coniche che hanno le generatrici poggiate su curve corrispondenti: queste intersezioni individuano curve giacenti sulla superficie NO_2OO_3. Perciò le superficie coniche passanti per curve isoterme individuano con le loro intersezioni isoterme giacenti sulla detta superficie, e le superficie coniche passanti per Q't' e Q'u' e le corrispondenti ad esse dànno senz'altro con le loro intersezioni le curve O_2O e O_3O. Resta così perfettamente determinato anche il punto O.

Questo punto però può trovarsi anche indipendentemente dalle curve O_2O ed O_3O, perchè esso sta sulla intersezione delle rette partentisi rispettivamente da A e da D e passanti per Q e l'analogo di Q sulla sezione verso D, e questi punti possono stabilirsi, come si è visto, dai tempi di fermata eutettica.

Segnando sulle sezioni stesse le isoterme di cristallizzazione primaria, queste possono essere utilizzate a tracciare nel tetraedro le superficie isoterme di cristallizzazione primaria.

A mezzo di sezioni simili a quelle qui discusse e passanti per gli altri spigoli del tetraedro si comprende ora che si può arrivare a descrivere tutte le superficie di separazione secondaria, le isoterme su di esse — le quali isoterme appartengono anche alle superficie isoterme di cristallizzazione primaria —, e un conveniente numero di isoterme di cristallizzazione primaria sufficienti per disegnare le corrispondenti superficie.

Vedremo come si può operare con sezioni di tipo diverso da quello qui descritto.

Cristallografia. — *Sulla Fichtelite di Kolbermoor e Wunsiedel in Baviera.* Nota di ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Sulla Fichtelite di Kolbermoor e Wunsiedel in Baviera ho già pubblicato una comunicazione preliminare nei *Rend. Acc. Lincei*, 1910, 2° sem. Nella presente Nota svolgerò più estesamente lo stesso argomento, ringraziando di nuovo l'illustre prof. Groth per avermi dato il materiale di studio ed il permesso di eseguire le ricerche nell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Monaco in Baviera.

Com'è noto la Fichtelite è un idrocarburo di composizione $C_{18}H_{32}$, fusibile a 46°, che si trova in forma di cristalli tabulari dal contorno esagonale, lamelle cristalline o sottili croste ed efflorescenze sulle fenditure di conifere bituminose, cristallizza nel sistema monoclino ed è emimorfa nella direzione dell'ortodiagonale.

Le prime ricerche cristallografiche sulla Fichtelite si debbono al Clark (1), che misurò alcuni cristalli prodotti da ripetute cristallizzazioni delle masse cristalline di Redwitz in Baviera. Egli trovò che questi cristalli erano monoclini con abito tabulare, allungati secondo l'asse b ed avevano uno sviluppo emimorfo. Ossservò le seguenti forme: $\{001\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{\bar{1}11\}$. La forma $\{110\}$ si presentava solo con le facce della parte sinistra, la forma $\{\bar{1}11\}$ solo con quelle della parte destra; da ciò lo sviluppo emimorfo. Come risulta dal quadro comparativo, gli angoli riportati dal Clark nel primo lavoro non corrispondono esattamente a quelli riportati nel secondo lavoro.

Groth nel suo noto prospetto riporta per la Fichtelite le seguenti costanti: $a : b : c = 1{,}415 : 1 : 1{,}734 — \beta = 53°$ *ca.*

Schuster (2) studiò i cristalli naturali di Elsfleth e Grossenmeer nell'Oldenburg, e in essi riconobbe il sistema monoclino con le forme: $\{001\}$, $\{100\}$, $\{110\}$; ma non potè osservare lo sviluppo emimorfo.

Böck (3) riferisce alcune misure di cristalli di Fichtelite avuti sciogliendo in ligroina le masse cristalline di Redwitz. Egli osservò le seguenti forme: $\{100\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{\bar{1}11\}$ e riconobbe l'emimorfia nella direzione dell'ortodiagonale, giacchè la forma $\{\bar{1}11\}$ solo ad un'estremità di quest'asse era sviluppata.

Infine recentemente Rosicky (4) pubblicò un esteso ed importante lavoro sulla Fichtelite di Borkovic in Boemia. Egli fece molte ricerche su cristalli

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1857, *103*, 236-248; 1861, *119*. 226-228.
(2) Tschermak's min. u. petr. Mittheil., 1886, *7*, 88.
(3) Földtani Közlöny, 1904, *34*.
(4) Groth's Zeitschr., 1908, *44*, 332.

naturali ed artificiali e trovò le forme seguenti: {001}, {100}, {110}, {$\bar{1}$01}, {101}, {$\bar{2}$01}, {$\bar{3}$04}, {0$\bar{1}$1}, {$\bar{1}$11}, {114}. Confermò l'emimorfia sia facendo rilevare una diversa terminazione dell'asse *b*, sia con le figure di corrosione su (001) dei cristalli artificiali, e studiò le proprietà ottiche della Fichtelite dimostrando che è otticamente negativa con piano degli assi ottici parallelo a (010) e angolo degli assi ottici: $2V_{Na} = 92° 40'$.

Sulla Fichtelite di Kolbermoor e di Wunsiedel, della quale ora ci occuperemo, non è noto nessuno studio cristallografico.

I. *Cristalli naturali di Kolbermoor.* — Sono cristalli incolori e ordinariamente allungati secondo *b*, misurando in media 6 mm. di lunghezza, 3 mm. di larghezza, e 2 mm. di spessore; più di rado si presentano in forme tabulari secondo (001) dello spessore di mezzo millimetro. Alle due estremità dell'asse *b* per lo più manca ogni terminazione. Nei 13 cristalli studiati si notarono le seguenti forme:

{100}, {001}, {101}, {$\bar{1}$03}, {110}, {1$\bar{1}$0}

di cui {$\bar{1}$03} è nuova. Le faccie più sviluppate sono quelle della forma {100} e {001}, che compaiono in tutti i cristalli. Le facce delle forme {101} e {$\bar{1}$03}, presenti nella maggior parte dei cristalli, sono ristrettissime, listiformi. Le facce degli emiprismi {110} e {1$\bar{1}$0} sono anch'esse molto ridotte e si trovano solo in pochi cristalli. Sebbene non manchino facce deformate e incurvate in generale al goniometro si hanno buoni segnali. Le combinazioni sono:

I. {100}, {001}, {110}, {1$\bar{1}$0}
II. {100}, {001}, {110}, {1$\bar{1}$0}, {101}
III. {100}, {001}, {110}, {1$\bar{1}$0}, {$\bar{1}$03}
IV. {100}, {001}, {110}, {1$\bar{1}$0}, {$\bar{1}$03}, {101}

$a:b:c = 1{,}4249:1:1{,}7165 \quad \beta = 52° 56'$

Spigoli misurati	Angoli osservati			Angoli calcolati
	N.	Limiti	Medie	
(100):(001)	31	52° 43′ - 53° 4′	52° 56′	*
:(110)	5	48 21 - 48 57	48 40	*
:($\bar{1}$03)*	8	75 43 - 75 55	75 51	*
:(101)	4	22 56 - 23 2	22 59	23° 49′
(001):(101)	11	29 51 - 30 7	30 0	29 7
:($\bar{1}$03)*	3	22 50 - 22 54	22 53	22 55
:(110)	5	66 28 - 66 45	66 39	66 32 ½
(110):($\bar{1}$03)*	1	—	80 58	80 42 ½
(101):(10$\bar{3}$)*	5	126 58 - 127 5	127 2	127 58

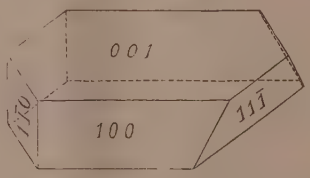
* Forma nuova.

II. *Cristalli ottenuti sciogliendo in alcool le masse cristalline di Kolbermoor.* — Sono piccoli cristalli brillanti, leggermente colorati in giallognolo, allungati secondo *b*, che in media misurano 2-3 mm. di lunghezza, 1-2 mm. di larghezza, 1-2 mm. di spessore. Le forme osservate nei 7 cristalli studiati sono:

$$\{100\}, \{001\}, \{\bar{1}01\}, \{\bar{1}11\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}.$$

Le forme $\{100\}$ e $\{001\}$ sono presenti in tutti i cristalli, e le loro facce sono sempre predominanti. Le forme $\{\bar{1}11\}, \{\bar{1}01\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}$ hanno invece facce più o meno ridotte e si trovano solo in alcuni cristalli. Essendo la superficie delle facce molto splendente ed omogenea, si hanno quasi sempre buoni riflessi. Le combinazioni sono:

I. $\{100\}, \{001\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}$
II. $\{100\}, \{001\}, \{\bar{1}11\}, \{1\bar{1}0\}$
III. $\{100\}, \{001\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}, \{\bar{1}01\}$ (v. fig.).



Nella combinazione del tipo II è distintissima l'emimorfia per la presenza di $\{\bar{1}11\}$ ad un'estremità dell'asse *b* e di $\{1\bar{1}0\}$ all'altra estremità.

$$a:b:c = 1{,}4285:1:1{,}7488 \quad — \quad \beta = 53° 3'$$

Spigoli misurati	Angoli osservati			Angoli calcolati
	N.	Limiti	Medie	
(100):(001)	21	52° 52′ - 53° 30′	53° 3′	*
:(110)	15	48 34 - 49 8	48 47	*
(001):($\bar{1}$01)	6	74 45 - 74 56	74 53 ½	*
:($\bar{1}$11)	5	81 6 - 81 23	81 14	81° 12′
:(110)	2	66 18 - 66 30	66 24	66 40
($\bar{1}$00):($\bar{1}$01)	6	51 56 - 52 6	52 3 ½	52 3 ½
:($\bar{1}$11)	7	69 5 - 69 9	69 8	68 50 ½
($\bar{1}$01):($\bar{1}$11)	2	54 9 - 54 37	54 23	54 3
($\bar{1}$11):(11$\bar{1}$)	2	71 18 - 71 20	71 19	71 54
($\bar{1}\bar{1}$0):(1$\bar{1}$0)	15	82 5 - 82 55	82 26	82 26

III. *Cristalli ottenuti sciogliendo in benzolo le masse cristalline di Wunsiedel.* — Sono grandi cristalli incolori, per lo più tabulari secondo

(001), di dimensioni variabili, ordinariamente comprese nei seguenti limiti: lunghezza 8-14 mm., larghezza 4-9 mm., spessore 1-3 mm. Ho studiato 9 cristalli osservando le seguenti forme:

$$\{100\}, \{001\}, \{\bar{1}11\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}.$$

La forma $\{001\}$, secondo cui i cristalli sono appiattiti è sviluppatissima e costante. Le facce della forma $\{100\}$, presente nella maggior parte dei cristalli sono listiformi. Sono molto ridotte anche le facce delle forme $\{110\}, \{1\bar{1}0\}$ e $\{\bar{1}11\}$, che si trovano solo in pochi cristalli. Essendo spesso le facce corrose od incurvate al goniometro non si hanno buoni riflessi. Le combinazioni sono:

I. $\{100\}, \{001\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}$
II. $\{100\}, \{001\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}, \{\bar{1}11\}$

Nella combinazione del II tipo è chiaramente visibile l'emimorfiia per aversi ad un'estremità dell'asse b $\{110\}, \{\bar{1}11\}$ ed all'altra $\{1\bar{1}0\}$.

$$a:b:c = 1{,}4376:1:1{,}7596 \quad — \quad \beta = 53° 6'$$

Spigoli misurati	Angoli osservati			Angoli calcolati
	N.	Limiti	Medie	
(001):($\bar{1}$11)	10	81° 9' - 81° 59'	81° 12'	*
($\bar{1}$11):(11$\bar{1}$)	3	71 20 - 71 52	71 33	*
(100):(001)	7	52 37 - 53 26	53 6	*
:(11$\bar{1}$)	2	68 34 - 69 14	68 54	68° 54' ½
:(110)	5	48 46 - 49 12	49 1	48 59
(001):(110)	8	66 30 - 67 9	66 41	66 48
(1$\bar{1}$0):($\bar{1}\bar{1}$0)	2	81 41 - 82 21	82 1	82 2
($\bar{1}$10):(11$\bar{1}$)	1	—	67 58	67 57

Le proprietà ottiche furono studiate in un grande cristallo tabulare secondo (001) ottenuto dal benzolo: tutte le osservazioni furono fatte alla luce gialla del sodio. Sulla faccia (001) a luce polarizzata convergente è visibile una figura d'interferenza biassica con piano degli assi ottici parallelo a (010); la bisettrice, che esce su (001) tra il centro del campo di visione e lo spigolo acuto $[001:\bar{1}00]$, è compresa nell'angolo β ottuso. L'angolo apparente degli assi ottici nell'acqua misurato su (001) è di 123°. L'inclinazione della bisettrice ottusa rispetto alla normale a (001), misurata su (001) coll'apparecchio per la determinazione degli assi ottici, nell'acqua è uguale a 13° circa.

Le figure di corrosione ottenute con benzolo sulla faccia (001) del grande cristallo, che servì per la determinazione delle proprietà ottiche, escludono il piano di simmetria, e con ciò confermano quanto fu già osservato in alcuni cristalli riguardo alla distribuzione delle facce nelle due estremità dell'asse *b*.

La Fichtelite presenta una sfaldatura alquanto perfetta secondo (001); sfalda anche secondo (100).

Le esperienze fatte per dimostrare la polarità elettrica dell'asse *b*, sottoponendo i cristalli di Fichtelite sia a temperatura più elevata che a temperatura più bassa dell'ordinaria, non diedero alcun risultato attendibile.

Quadro comparativo delle costanti cristallografiche stabilite dai diversi autori.

		β	$a:b:c$
Groth		53° 0′	1,4150:1:1,7340
Böckh		53 3	1,4280:1:1,7550
Rosický		53 2½	1,4330:1:1,7563
Rosati	Kolbermoor - Crist. natur.	52 56	1,4249:1:1,7165
	Kolbermoor - Crist. artif.	53 3	1,4285:1:1,7488
	Wunsiedel - Crist. artif.	53 6	1,4376:1:1,7596

Quadro comparativo degli angoli osservati dai diversi autori.

Spigoli misurati	Clark		Schuster	Böckh	Rosicky		Rosati		
	1857	1861			Crist. natur.	Crist. artif.	Kolbermoor — Crist. natur.	Kolbermoor — Crist. artif.	Wunsiedel — Crist. artif.
(100):(110)	—	49° 30′	—	48° 58′	—	—	48° 40′	48° 47′	49° 1′
:(11$\bar{1}$)	—	—	—	68 51	—	—	—	69 8	68 54
:($\bar{1}$03)	—	—	—	—	—	—	75 51	—	—
:(101)	—	—	—	—	—	—	22 59	—	—
($\bar{1}$00):($\bar{1}$01)	52° 0′	54 10	—	—	—	—	—	52 3 $\frac{1}{2}$	—
(001):(100)	53 0	52 15	52° 30′	53 3	53° 0′	—	52 56	52 3	53 6
:(110)	—	67 34	—	66 40	66 45	66° 50′	66 39	66 24	66 41
:($\bar{1}$01)	75 0	75 35	74 0	75 1	74 54	74 50	—	74 53 $\frac{1}{2}$	—
:(101)	—	—	—	—	29 18	—	30 0	—	—
:($\bar{2}$01)	—	—	—	—	103 0	103 11	—	—	—
:($\bar{3}$04)	—	—	—	—	25 0	—	—	—	—
:(0$\bar{1}$1)	—	—	—	—	54 0	—	—	—	—
:($\bar{1}$11)	—	81 21	—	81 19	81 9	81 11	—	81 14	81 12
:(1$\bar{1}$4)	—	—	—	—	19 40	—	—	—	—
:(103)	—	—	—	—	—	—	22 53	—	—
(110):($\bar{1}$10)	83 0	81 0	82 0	—	82 5	82 12	—	82 26	82 1
:($\bar{1}$03)	—	—	—	—	—	—	80 58	—	—
(1$\bar{1}$0):(01$\bar{1}$)	—	—	—	—	33 7	—	—	—	—
($\bar{1}$10):(11$\bar{1}$)	—	—	—	—	—	—	—	—	67 58
($\bar{1}\bar{1}$0):(0$\bar{1}$1)	—	—	—	—	67 10	—	—	—	—
(101):(10$\bar{3}$)	—	—	—	—	—	—	127 2	—	—
($\bar{1}$01):($\bar{1}$11)	—	54 20	—	—	54 12	54 8	—	54 23	—
:($\bar{1}$10)	—	—	—	—	66 5	66 8	—	—	—
($\bar{1}$11):(11$\bar{1}$)	—	71 20	—	71 44	—	71 44	—	71 19	71 33

Parassitologia. — *Il parassita della rabbia e la Plasmodiophora Brassicae* Wor. *Ricerche sui loro rapporti di affinità morfologica e fisiologica* (1). Nota preliminare del dott. Gino Pollacci, presentata dal Socio G. Briosi.

Studiando lo sviluppo della *Plasmodiophora Brassicae* Wor. nei suoi primi stadî di sviluppo, mi fece impressione la rassomiglianza di alcune forme di essa coi così detti *Corpi del Negri*, onde credei utile uno studio morfologico e fisiologico di confronto fra questi due parassiti.

Come è noto, il dott. Adelchi Negri nel 1903 scoperse che nel sistema nervoso degli animali idrofobi esistono costantemente in determinate condizioni, dei corpi caratteristici da lui interpretati quali organismi parassiti (e più precisamente come protozoi) agenti specifici dell'infezione rabica. Dapprima l'opinione del Negri non ebbe il consenso generale, poichè tali corpi venivano da alcuni interpretati come prodotti di degenerazione cellulare, ma lavori di controllo e sopra tutto lo studio successivo della loro minuta organizzazione con metodi di grande finezza e precisione dal Negri stesso istituiti, hanno confermato i fatti e l'opinione del detto autore; così che oramai i corpi suddetti, anche a giudizio di valenti patologhi e zoologhi, debbono essere considerati quali parassiti unicellulari.

La costante loro presenza, la loro distribuzione nelle diverse parti del sistema nervoso, la forma, la grandezza, il modo di presentarsi, l'epoca di comparsa di tali corpi caratteristici sono stati oggetto di studio da parte di una schiera di valenti ricercatori. Nessuno invece, per quanto a me consta, ha studiato la natura morfologica e fisiologica di tale parassita in rapporto al posto che gli spetta fra i microorganismi, tanto che gli autori sono concordi nell'affermare che esso sia un protozoo, ma non vanno oltre e la sua posizione sistematica scientifica è tuttora ignota.

Infatti, benchè questo microorganismo venga designato col nome di *Neuroryctes hydrophobiae*, nessuno ha ancora stabilito in quale ordine esso vada compreso e con quali specie esso abbia rapporti.

Lo scopo di questa mia breve Nota è quello di far conoscere i primi risultati dello studio comparativo che ho intrapreso fra i *corpi del Negri* e la *Plasmodiophora Brassicae* Wor. ed il tentativo che faccio di classificare questo parassita della rabbia. Ad una prossima Memoria riserbo lo studio bibliografico, maggiori particolari e conclusioni più precise.

(1) Queste ricerche verranno illustrate con tavole e pubblicate per esteso negli Atti dell'Istituto Botanico di Pavia ove furono eseguite.

Intanto ringrazio il dott. A. Negri per essermi stato prodigo di preziose osservazioni e per avermi fatto esaminare i numerosi suoi preparati originali che riguardano il parassita della rabbia da lui scoperto, preparati che naturalmente sono di valore indiscutibile per lo studio da me intrapreso.

I risultati di questo mie ricerche si possono brevemente riassumere così: *il parassita della rabbia ha indiretti rapporti di affinità col genere Plasmodiophora e questo genere va tolto dal gruppo dei Mixoniceti ed avvicinato invece al gruppo degli Haplosporidii.* I principali fatti che giustificano queste conclusioni si possono così riassumere:

La *Plasmodiophora Brassicae* Wor. (1), tolte le dimensioni di gran lunga maggiori di quelle del parassita della rabbia, presenta forme simili ed i principali caratteri citologici che si osservano nei *corpi del Negri.* Per la minuta e precisa descrizione di questo parassita e dei varii stadî di sviluppo finora scoperti, rimando alle Memorie del Negri (2).

I così detti *plasmodii* della *Plasmodiophora* negli stadî giovani, osservando specialmente preparati di materiale fresco, rivelano nel loro interno delle particolari formazioni somiglianti a quelle dette dal Negri formazioni interne; sono per lo più *corpicciuoli piccoli, rotondeggianti, rifrangenti, con raramente corpi più grandi, meno rifrangenti, rotondeggianti ed ovali o di forma irregolare, di aspetto granuloso;* talvolta invece presentano solo numerosi, *minuti corpicciuoli rifrangenti che riempiono fittamente tutto il corpo del microorganismo.*

Sottoposti alla colorazione col metodo di Romanowsky, sia con la miscela del Giemsa, sia con la miscela di eosina e bleu di Borrel, la massa fondamentale del *pseudoplasmodio* si presenta colorata uniformemente in azzurro e sul fondo azzurro appaiono dei granuli in numero vario con colorazione rosso violacea. In alcuni corpi poi si notano anche dei corpicciuoli più grandi che si colorano anch'essi in rosso. Analoghe colorazioni presso a poco si vedono nei preparati del dott. Negri che sono fedelmente riprodotti nelle tavole che accompagnano la sua Memoria: *Sulla morfologia e sul ciclo del Parassita della rabbia* (Reale Acc. Lincei, anno 1909).

Osservando gli stadî del così detto *plasmodio* della *Plasmodiophora*, specialmente gli stadî giovani, quando ancora non vi è accenno alla sporificazione, si notano i contorni del piccolo corpo ben netti e regolari, tanto che esso si direbbe quasi incistato, per quanto non si riesca a scoprire una membrana. Sono questi gli stadî di sviluppo finora trascurati dai varî osservatori che fecero precedentemente ricerche citologiche sulla *Plasmodiophora.*

(1) Solo questa specie finora va compresa nel genere *Plasmodiophora*; la *Plasm. Alni* (Wor.) Moell e la *Plasm. Eleagni* Schröt. vanno tolte da questo genere.

(2) A. Negri, Bullettino Società medico-chirurgica di Pavia, anni 1903, 1904, 1905 e Rendic. Acc. dei Lincei, 1907 e 1909.

Nella *Plasmodiophora* si trovano alcuni di questi *pseudoplasmodi* con contorni non del tutto rigidi e regolari, ma questo fatto si riscontra anche nei corpi del Negri in quegli stadî che precedono la sporificazione; infatti egli scrive: *Altre volte non è compito facile diagnosticare a fresco i parassiti a questo stadio perchè hanno perduto la rigidità dei contorni e sono divenuti corpi granulosi, incolori, a margini delicati, che facilmente si sottraggono alla osservazione, essi però, eccettuata l'ultima struttura e la nettezza del contorno, si comportano in modo affatto simile alle altre forme endocellulari caratteristiche, alle quali sono collegate da tutta una serie di forme di passaggio* (1).

Conviene poi tener presente al riguardo un'altra serie di fatti.

Dal dott. Giorgio Sinigaglia in questi ultimi tempi (2) sono stati riscontrati nei cani affetti da cimurro delle formazioni endocellulari (nelle cellule della congiuntiva, in quelle dei bronchi, nelle cellule nervose) che hanno grande affinità con il parassita della rabbia e tutto porta a ritenere che questi inclusi specifici studiati dal dott. Sinigaglia, sotto la guida del Negri, siano parassiti dello stesso genere di quello della rabbia. Ora nella *Negria canis* (così ha denominato il Sinigaglia il nuovo micro organismo) si trovano accanto a forme a contorno rigido e regolare come quello dei corpi di Negri, altri il cui contorno non è segnato da una linea regolare, ma ondulata, ad andamento molto tortuoso, e ne risulta perciò un carattere d'insieme più delicato e più tenue di quello del parassita della rabbia.

In quanto alla sporificazione essa avviene nel parassita della rabbia come nella *Plasmodiophora*; il microorganismo, cioè, *si trasforma in un ammasso di corpicciuoli (spore) costituiti da un granulo di cromatina circondato da un involucro ben individualizzato. Le spore sono dapprima riunite in una massa unica compatta, i loro rapporti reciproci si vanno poi facendo più lassi e sotto determinate condizioni possono allontanarsi fra loro ed assurgere alla dignità di un nuovo essere* (3).

Tolte le dimensioni, le spore della *Plasmodiophora* hanno gli stessi caratteri di quelle del parassita della rabbia e ciò è molto importante perchè la struttura di tali spore così semplici e caratteristiche, separa nettamente questa specie dai gruppi delle *Gregarine*, dei *Coccidi*, dei *Mixosporidii*, dei *Microsporidii* e dei gruppi che si collegano a questi e con i quali potrebbe essere confusa in alcuni stadî di sviluppo.

Se si fa il confronto con le spore dei *Microsporidii* si nota una grande differenza. Le spore del parassita della rabbia sono sempre e costantemente mononucleate e senza filamento polare anche dopo l'azione dei reagenti.

(1) A. Negri, Memoria Accad. Lincei, 1909, pag. 9.

(2) Sinigaglia, *Osservazioni sul cimurro*, Bullettino Società medico-chirurgica, Pavia 26 giugno, 1911.

(3) A. Negri, Memorie Accademia Lincei, 1909 (CCCVI) pag. 19.

Ammesso pure che, attesa la piccolezza delle spore, non si possa scorgere il filamento, si dovrebbero però scorgere la capsula polare e sopratutto i varii nuclei, ma poichè ciò non è, tale specie non può essere ascritta ai *Microsporidii*. Lo stesso aspetto generale delle spore dei microsporidii è molto caratteristico e nettamente differente da quello delle spore del parassita della rabbia.

Le spore dei *Sarcosporidii* sono arcuate, e considerando poi anche il ciclo di sviluppo non mi sembra per il momento giustificabile un riavvicinamento del parassita della rabbia con questo gruppo di esseri. Le spore degli *Haplosporidii* per lo più piriformi, hanno minori caratteri differenziali, ma sono munite di un doppio involucro robustissimo.

Veniamo ora al confronto del ciclo di sviluppo dei due parassiti. Presso i mixomiceti, lo stadio plasmodiale è secondario, essendo esso il risultato della fusione citoplasmica di elementi unicellulari; lo stadio seguente di aumento del numero dei nuclei, può essere nullo. Ma non è così nella *Plasmodiophora*, nel cui così detto plasmodio, l'aumento del numero dei nuclei è continuo e rilevante, come è appunto nei *corpi del Negri*. Resta a discutersi ed a meglio studiarsi lo stadio per il quale dalla spora od elemento uninucleato, il parassita della rabbia passa a quello plurinucleato e sopratutto ad escludere o ad ammettere che nel parassita della rabbia vi sia plastogamia. A. Wessels Williams e M. Murray Lowden [1] avrebbero trovato delle forme di coniugazione nel parassita della rabbia e le figure 33 e 45 della tavola che accompagna il loro lavoro riproducono infatti forme asimmetriche che sembra siano forme di coniugazione; ma il dott. Negri che da anni lavora su questo argomento non ha mai trovato alcuna forma che faccia sospettare una fusione, quindi probabilmente stadî di coniugazione nel parassita della rabbia non ve ne sono, o se ve ne sono si verificheranno negli stadî giovanissimi di sviluppo, ed allora non si possono vedere cogli attuali mezzi di ingrandimento. La coniugazione non si può, *a priori*, escludere, perchè, come è noto, una spora isolata di detto parassita non si distingue attesa la sua estrema piccolezza e la natura del tessuto nel quale esso vive, e quando noi vediamo il corpo isolato con già due o tre granuli di cromatina differenziati, è probabile che la fusione sia già avvenuta. Ma ciò non ha grande importanza per lo studio di confronto colla *Plasmodiophora* perchè le mie ricerche su questa specie portano alla conclusione che gli stadî di plastogamìa in questo genere possono mancare. Così il corpo vegetativo della *Plasmodiophora* non va considerato come un plasmodio, ma come un pseudoplasmodio. Dunque, anche per questo fatto importante, non vi è distinzione fra i due parassiti.

(1) Journ. Infect. Diseas., vol. III, n. 3, 1906, pag. 452.

Dalla spora della *Plasmodiophora* esce un corpo flagellato che poi diventerà *pseudoplasmodio*; corpo che non si è riusciti a scorgere nel parassita della rabbia; ma anche riguardo a questo fatto noto innanzi tutto che nella *Plasmodiophora* manca sovente lo stadio flagellato, non è esso assolutamente costante; in secondo luogo, nel parassita della rabbia, se non è possibile scorgere la spora isolata sarà impossibile pure per le sue dimensioni vedere il protoplasta flagellato isolato che ha origine da essa. Per tutte queste considerazioni quindi e per i nuovi fatti trovati studiando la morfologia ed il ciclo della *Plasmodiophora*, io propongo che il parassita della rabbia (almeno fino a che nuove scoperte non modifichino le nostre cognizioni sopra il suo ciclo di sviluppo) vada sistematicamente collocato vicino al genere *Scheviakovella* degli *Haplosporidii* dai quali si differenzia però, oltre che per le spore, anche per la mancanza di un robusto involucro nello sporangio.

Maggiori particolari e conclusioni definitive mi riserbo di dare nel lavoro definitivo che pubblicherò non appena le mie ricerche saranno completate.

E. M.